



SCUOLA DI DOTTORATO IN INGEGNERIA INDUSTRIALE  
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE

---

DOTTORATO DI RICERCA IN  
**INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'AFFIDABILITA'**

Sede Amministrativa : DIPARTIMENTO DI ENERGETICA – S.STECCO

TESI DI DOTTORATO

**Sviluppo e ingegnerizzazione di un reattore fotocatalitico  
per la qualificazione dei materiali utilizzati nel trattamento  
degli inquinanti ambientali gassosi e la sua possibile  
applicazione industriale.**

Tutor Univesitario:  
Prof. Mario Tucci

Il Coordinatore:  
Prof. Mario Tucci

DOTTORANDO: Giovanni Baldi

SSD: ING-IND/17

Ciclo di dottorato XXII

Anno 2009

# INDICE DEGLI ARGOMENTI

## 1 Introduzione

## 2 L'inquinamento ambientale

### 2.1 Inquinamento ambientale - Outdoor pollution

#### 2.1.1 Le sorgenti di inquinanti outdoor

### 2.2 Inquinamento domestico - Indoor pollution

#### 2.2.1 Le origini dell'inquinamento indoor

#### 2.2.2 Le sorgenti degli inquinanti indoor

### 2.3 La classificazione degli inquinanti

#### 2.3.1 Inquinanti di origine esterna

#### 2.3.2 Inquinanti prodotti dagli occupanti

#### 2.3.3 Inquinanti prodotti dagli edifici

#### 2.3.4 Inquinanti prodotti dagli impianti

### 2.4 Effetti sull'organismo umano

### 2.5 La situazione in Italia ed all'estero

### 2.6 Riferimenti normativi

#### 2.6.1 Riferimenti APAT

## 3 Il biossido di titanio

### 3.1 caratteristiche del biossido di titanio

### 3.2 La fotocatalisi

### 3.3 Il biossido di titanio come foto catalizzatore

#### 3.3.1 Il meccanismo della fotocatalisi nel $\text{TiO}_2$

### 3.4 Applicazioni della fotocatalisi

## 4 La fotodegradazione degli inquinanti gassosi

4.1 Meccanismi di ossidazione delle molecole organiche

4.2 Substrati di  $\text{TiO}_2$  per le reazioni di PCO

4.3 Parametri che influenzano la fotocatalisi

## 5 Preparazione dell'ossido di titanio nanometrico

5.1 Processi chimici tradizionali

5.2 Processi sol-gel

5.3 Processi via microemulsione

5.4 Processi di nanoprecipitazione e “poliol”

5.5 Tecniche per aumentare l'attività fotocatalitica

5.5.1 Area superficiale

5.5.2 Dimensioni delle particelle

5.5.3 Caratteristiche superficiali

5.5.3.1 Riduzione con idrogeno

5.5.3.2 Alogenazione e solfatazione

5.5.3.3 Ossidazione

5.5.3.4 Drogaggi

5.5.3.5 Aumento del tempo di esistenza dei portatori di carica

5.5.3.6 Diminuzione del band-gap

5.5.3.7 Controllo della temperatura di transizione anatasio-rutilo

## 6 Preparazione di substrati nano strutturati a base di $\text{TiO}_2$ , tecniche di applicazione

6.1 Film sottili da processi sol-gel

6.2 Tecnologie di deposizione di film sottili da fase vapore

6.3 Tecnologie di deposizione a partire da nano dispersioni

6.3.1 Serigrafia piana

6.3.2 Serigrafia rotativa

- 6.3.3 Flexografia
- 6.3.4 Applicazione a spruzzo (spray gun)
- 6.3.5 Dip Coating
- 6.3.6 Spin Coating

## 6.4 Caratteristiche dei substrati

## 6.5 Caratteristiche dei catalizzatori ibridi

# 7 Le sorgenti luminose

## 7.1 Grandezze fotometriche

- 7.1.1 Flusso luminoso
- 7.1.2 Intensità luminosa
- 7.1.3 Emettenza luminosa
- 7.1.4 Luminanza (o brillantezza)
- 7.1.5 Illuminamento

## 7.2 Grandezze radiometriche

- 7.2.1 Energia radiante
- 7.2.2 Potenza radiante o flusso radiante
- 7.2.3 Irradiazione o intensità
- 7.2.4 Intensità energetica o radianza
- 7.2.5 Trasmissione e assorbimento

## 7.3 Parametri caratteristici di una lampada

- 7.3.1 Temperatura di colore
- 7.3.2 Resa Cromatica
- 7.3.3 Durata di vita
- 7.3.4 Efficienza luminosa

## 7.4 Sorgenti nel visibile e nell'ultravioletto

- 7.4.1 Lampade ad incandescenza
- 7.4.2 Lampade alogene
- 7.4.3 Lampade a scarica di gas
- 7.4.4 Lampade fluorescenti
- 7.4.5 Lampade a luce miscelata

## 7.5 Sorgenti LED

- 7.5.1 Materiali e colori
- 7.5.2 Impieghi e caratteristiche illuminotecniche

## 8 I sistemi per il trattamento foto catalitico dei gas

## 9 Le tecniche analitiche

### 9.1 Gas cromatografia e spettrometria di massa (GC/MS)

### 9.2 Chemiluminescenza

## 10 Sviluppo sperimentale del foto reattore

### 10.1 Parametri sperimentali

- 10.1.1 Tipologia dei supporti
- 10.1.2 Contenuto di umidità
- 10.1.3 Concentrazione iniziale di inquinante
- 10.1.4 Velocità del flusso
- 10.1.5 Intensità della radiazione incidente
- 10.1.6 Presenza di inquinanti multipli

### 10.2 I componenti del foto reattore

- 10.2.1 La camera di reazione
- 10.2.2 Il sistema di flussaggio dei gas
- 10.2.3 Sistema di flussaggio e rilevazione dei gas in continuo
- 10.2.4 Sistema di flussaggio e rilevazione dei gas in discontinuo
- 10.2.5 Sistema di diffusione del gas sul campione
- 10.2.6 Sistema di illuminazione

### 10.3 Funzionamento del sistema

- 10.3.1 Analisi dei NO<sub>x</sub> in continuo
- 10.3.2 Analisi dei VOC<sub>s</sub> in continuo
- 10.3.3 Analisi dei NO<sub>x</sub> in discontinuo
- 10.3.4 Analisi dei VOC in discontinuo

### 10.4 Modifiche del sistema

### 10.5 Il programma di lavoro

- 10.5.1 Le modalità di lavoro
- 10.5.2 Il menù ricette
- 10.5.3 Il sottomenù condizionamenti
- 10.5.4 Il menù tempi
- 10.5.5 Il menù trends

## 11 Risultati sperimentali

### 11.1 Scelta dei substrati

### 11.2 Test di abbattimento degli ossidi di azoto $\text{NO}_x$

#### 11.2.1 Test in camera vuota

#### 11.2.2 Test su lastra di vetro

#### 11.2.3 Test su lamiera smaltata lucida

#### 11.2.4 Test su tegola

#### 11.2.5 Test su lastra di marmo

#### 11.2.6 Test su honeycomb

#### 11.2.7 Test su lamiera smaltata porosa

#### 11.2.8 Test su fibra di cemento

### 11.3 Test di abbattimento di $\text{VOC}_s$

## 12 Modello cinetico e dimensionamento di un prototipo

### 12.1 Progetto del sistema foto catalitico

### 12.2 Dimensionamento del sistema

#### 12.2.1 Modello cinetico per la PCO

#### 12.2.2 Esperimento di conversione

#### 12.2.3 Fitting dei dati con il modello cinetico

#### 12.2.4 Dimensionamento del sistema

## 13 Conclusioni

## 14 Bibliografia

## 15 Ringraziamenti

## INTRODUZIONE

*E' un peccato capitale teorizzare prima di possedere i dati.  
Insensibilmente si comincia a piegare i fatti per adattarli  
alle teorie, prima di piegare le teorie per adattarle ai fatti.*  
Sherlock Holmes  
(Arthur Conan Doyle, *A Scandal in Bohemia*, 1891)

Nel corso della storia, l'uomo ha sempre utilizzato le risorse a propria disposizione in modo indiscriminato, senza curarsi delle ricadute ambientali causate dalla sua presenza e dalla sua azione all'interno dei cicli naturali. La distruzione e l'inquinamento dell'ambiente sono sempre andati di pari passo con l'evoluzione delle civiltà, già un grande autore classico come Plinio il Vecchio, metteva in guardia nella *Naturalis Historia*, dai pericoli provocati dall'eccessivo sfruttamento delle miniere: per ottenere metalli, scriveva, s'infliggono grandi ferite alla Terra e si deviano i fiumi.

Un tempo la popolazione umana era comunque di gran lunga inferiore a quella odierna e l'impatto ambientale risultava praticamente ininfluyente, almeno in ambito globale. Ora, purtroppo, l'enorme incremento demografico e l'addensamento abitativo in alcune regioni hanno come conseguenza un'azione inquinante sia a livello locale che mondiale assai più elevata e quasi sempre nociva sia per l'uomo che per l'ambiente.

L'inquinamento atmosferico maggiore è quello che l'uomo produce per soddisfare le proprie necessità civili ed industriali. I vari processi di combustione utilizzati per cuocere i cibi, per riscaldarsi, per alimentare i veicoli a motore e i macchinari, costituiscono le sorgenti degli inquinanti più diffusi.

L'inquinamento dell'aria di origine antropica si sprigiona dalle grandi "sorgenti fisse" (industrie, impianti per la produzione di energia elettrica ed inceneritori); dalle piccole "sorgenti fisse" (impianti per il riscaldamento domestico) e da "sorgenti mobili" (il traffico veicolare). Molte di queste emissioni sono strettamente legate alla produzione ed al consumo di energia, specialmente di combustibili fossili.

L'uso di combustibili fossili per il riscaldamento domestico, in particolare di oli combustibili pesanti, di biomassa e di carbone è una fonte significativa di inquinamento ambientale di particolati e di biossido di zolfo, specialmente nelle

regioni temperate (soprattutto in Cina ed Europa dell'Est). Una grande congestione veicolare nelle città, a causa della presenza di un enorme numero di autoveicoli che utilizzano benzine ad alto tenore di zolfo (soprattutto in Asia) contribuisce in gran parte alle emissioni di questi inquinanti e, laddove dove è ancora utilizzata la benzina col piombo (l'ex benzina rossa), il traffico può contribuire per l'80-90% alla concentrazione atmosferica di questo pericoloso inquinante.

Per quanto riguarda gli altri inquinanti è da sottolineare che nell'emissione di ozono e di composti organici volatili le sorgenti antropiche hanno un ruolo fondamentale tanto quanto quelle naturali; le combustioni in genere rappresentano la causa principale delle emissioni di ossido di azoto; i motori dei mezzi di trasporto rappresentano tipicamente la causa principale delle emissioni di monossido di carbonio. Oltre alle sostanze che sono prodotte a seguito dei vari processi di combustione, sono da segnalare tutti quegli inquinanti che vengono prodotti nel corso di particolari cicli tecnologici. Questi composti sono liberati in quantità notevolmente inferiori e per questo risultano poco rilevanti come impatto globale a livello planetario; in ogni caso, sono spesso dotati di elevata tossicità, e la loro presenza è significativa soprattutto a livello locale. La strategia di approccio nel loro contenimento è chiaramente diversa rispetto all'inquinamento antropico: gli inquinanti industriali non vengono ricercati dopo la loro diffusione nell'ambiente (immissioni atmosferiche), ma al momento del loro rilascio (emissioni atmosferiche), in questo caso, politiche di riduzione e di eliminazione delle sorgenti inquinanti unite a tecnologie per il loro abbattimento, possono costituire un valido aiuto nella riduzione dell'inquinamento degli ambienti industriali e degli ecosistemi limitrofi.

L'impatto degli inquinanti sull'uomo dipende dalla zona di produzione degli inquinanti e dalla loro dispersione. Le grandi "sorgenti fisse" dell'inquinamento, spesso sono localizzate lontano dai grandi centri abitati e disperdono nell'aria a grandi altezze, mentre il riscaldamento domestico ed il traffico producono inquinanti che si liberano a livello del suolo in aree densamente abitate. Come conseguenza, le sorgenti mobili e quelle fisse di piccole dimensioni contribuiscono in modo maggiore all'inquinamento dell'aria nelle aree urbane e quindi hanno un maggior impatto sulla salute pubblica.

La lotta all'inquinamento si è quindi polarizzata negli ultimi anni su due direttrici principali, da una parte, attraverso politiche di risparmio energetico e di riduzione delle potenziali fonti di inquinamento ambientale unite a più moderne tecnologie di



abbattimento e contenimento degli inquinanti, si è cercato di limitare l'impatto derivato dalle sorgenti inquinanti fisse, di grande densità inquinante ma di limitata estensione; dall'altro si è cercato di porre rimedio all'inquinamento correlato alla "antropomorfizzazione" dell'ambiente e quindi più diffuso e di minore intensità rispetto all'inquinamento del primo tipo ma non per questo meno importante, anzi sicuramente più insidioso per la salute umana. Politiche di riduzione del traffico urbano e standard migliorati sui combustibili per il riscaldamento si sono rivelati spesso dei palliativi a fronte di aree urbane sempre più degradate; diverso è invece il recente approccio al problema che passa attraverso una scelta responsabile di materiali rinnovabili e di origine naturale e della adozione di nuovi prodotti i quali, grazie alle recenti scoperte scientifiche, permettono una "azione attiva" sulla riduzione degli inquinanti legati agli ambienti urbani.

Negli ultimi anni la ricerca nel campo della scienza dei materiali ha sviluppato, grazie alle nanotecnologie, un materiale a base di particelle di biossido di titanio di dimensioni inferiori a 100 nm. (100 miliardesimi di metro) dotate di notevoli caratteristiche fotocatalitiche nell'abbattimento di sostanze inorganiche ed organiche. Questo materiale è infatti in grado di reagire in presenza di radiazione luminosa nel vicino ultravioletto, generando radicali liberi responsabili dell'azione ossidante sulle sostanze organiche ed inorganiche inquinanti e sugli agenti patogeni. L'aspetto interessante delle superfici nanostrutturate è che il processo fotocatalitico è completamente reversibile: l'azione ossidativa viene completamente rigenerata al momento della illuminazione del materiale, si può quindi pensare ad una superficie intelligente che viene attivata da uno stimolo esterno ed ha una durata quasi illimitata.

Grazie alla multifunzionalità di questo materiale è possibile sviluppare una serie di nuovi prodotti con caratteristiche di autopulenza ed di riduzione degli inquinanti gassosi che possono essere impiegati come nuovi standard nell'edilizia (vetri o vernici ad azione disinquinante "passiva") o nella depurazione degli ambienti (filtri attivi ad azione antismog ed antibatterica). Lo sviluppo delle tecniche di nanocoating permette di ottenere materiali con superfici attive di forme e dimensioni molto diverse, d'altra parte la ricerca di sorgenti luminose con caratteristiche tali da ottimizzare l'efficienza catalitica del sistema porta a immaginare lo sviluppo di sistemi portatili per il trattamento degli ambienti sia domestici che industriali.

Lo scopo di questa tesi è lo sviluppo di un sistema di analisi e controllo della degradazione delle sostanze inquinanti (fotoreattore) che permetta di poter valutare le

caratteristiche fotocatalitiche dei diversi supporti a seconda della loro natura chimica e della loro microstruttura, delle diverse sorgenti luminose (per qualità spettrale e per irradianza) in modo da poter simulare condizioni ambientali diverse: indoor per gli ambienti domestici od industriali, illuminati da luce artificiale, ed outdoor per quelli esterni, illuminati da luce solare. Il sistema deve essere anche dotato di dispositivi tali da simulare le diverse condizioni ambientali (umidità, temperatura, tipo e concentrazione degli inquinanti).

La finalità della ricerca è dunque quella di poter fornire uno strumento per valutare le caratteristiche antismog di materiali diversi e la loro potenzialità come dispositivi per la riduzione dell'inquinamento ambientale in diversi ambiti industriali.

Dopo aver descritto nel capitolo 2 gli aspetti principali dell'inquinamento ambientale si affrontano nei capitoli 3 e 4 le caratteristiche chimico-fisiche del biossido di titanio e della azione specifica della forma nano-anatasio sugli inquinanti gassosi. Il capitolo 5 è dedicato ad una sommaria descrizione delle tecniche preparative del biossido di titanio nanostrutturato messe a punto nel laboratorio CERICOL. Nel capitolo 6 si descriveranno le comuni tecniche utilizzate nella preparazione dei substrati nanostrutturati. La descrizione delle sorgenti luminose e dei criteri di selezione per ottimizzare i processi fotocatalitici sarà affrontata nel capitolo 7 mentre quello successivo 8, è dedicato ad una breve disamina dei fotoreattori esistenti. Il capitolo 9 è invece dedicato alle tecniche analitiche che sono state integrate nel sistema del fotoreattore sviluppato per analizzare la composizione dei gas nei loro componenti inorganici (ossidi di azoto) ed organici (BTEX).

Nel capitolo 10 si descrivono le fasi del lavoro sperimentale che ha portato allo sviluppo del fotoreattore mentre nel capitolo 11 si valutano le prestazioni dello strumento su diversi materiali attivi. E' stato anche dedicato un capitolo 12, allo sviluppo di un modello cinetico utilizzabile nella futura progettazione di un prototipo commerciale per il trattamento di grandi volumi d'aria.

La nostra ambizione è dunque quella di poter fornire un aiuto allo sviluppo di sistemi utili al controllo ed analisi dei parametri costitutivi di materiali fotocatalitici con caratteristiche antismog, e di dimostrare la fattibilità di impianti su scala industriale per il trattamento di grandi masse di aria.

## 2 L'inquinamento ambientale

L'inquinamento atmosferico è correlato alla presenza nell'atmosfera di sostanze che causano un effetto misurabile sull'essere umano, sugli animali, sulla vegetazione e sui diversi materiali; queste sostanze di solito non sono rilevate nella normale composizione dell'aria, oppure presentano un livello di concentrazione molto basso.

Gli inquinanti sono generalmente distinti in due gruppi principali: quelli di origine antropica, prodotti dall'uomo, e quelli naturali. I contaminanti atmosferici sono anche classificati in inquinanti primari, cioè liberati nell'ambiente come tali (come ad esempio il biossido di zolfo ed il monossido di azoto) e secondari (come l'ozono) generati cioè, nell'atmosfera, da reazioni chimico-fisiche.

L'inquinamento causato da queste sostanze negli ambienti aperti è definito esterno (o outdoor), mentre l'inquinamento nei luoghi confinati, come gli edifici, viene indicato come inquinamento interno o indoor.

Finora sono stati catalogati circa 3.000 contaminanti dell'aria, prodotti principalmente dalle attività umane per mezzo di processi industriali, con l'uso di mezzi di trasporto, del riscaldamento domestico ecc. La modalità di produzione e di liberazione dei vari inquinanti è estremamente variabile, così come sono moltissime le variabili che possono intervenire nella loro diffusione in atmosfera.

Lo smog è una tipologia d'inquinamento su larga scala; esso è causato da reazioni chimiche derivanti da sorgenti diverse, principalmente da fumi esausti, dai motori a combustione delle automobili e dalle emissioni industriali e dalle centrali termiche. Le città sono le più interessate a questi tipi di attività e molti abitanti subiscono le conseguenze dei loro effetti, specialmente durante i mesi caldi dell'anno. Questi inquinanti rappresentano un grosso problema per gli effetti dannosi che possono avere nei confronti della salute o dell'ambiente in cui viviamo. Il loro impatto dipende da vari fattori, come ad esempio la quantità di sostanza inquinante alla quale si è esposti, la durata dell'esposizione e la pericolosità dell'inquinante stesso. Gli effetti sulla salute possono essere di piccola entità e reversibili (come un'irritazione agli occhi) oppure debilitanti (come un aggravamento dell'asma) o anche potenzialmente fatali (come il cancro).

Gli studi sulla qualità dell'aria sono correlati all'analisi dei problemi inerenti

L'inquinamento atmosferico, argomento che, fino agli inizi degli anni '70, polarizza quasi esclusivamente l'interesse nel settore, sia da parte della comunità scientifica che dell'opinione pubblica, e verso il quale sono conseguentemente indirizzate la maggior parte delle ricerche e degli interventi normativi. Da tempo molti organismi nazionali dispongono di sistemi per l'identificazione ed il controllo su vasta scala delle sorgenti inquinanti e delle relative normative in materia, al fine di limitare i danni alla salute umana, oltre che alla biosfera in generale.

## 2.1 Inquinamento ambientale - Outdoor pollution

La causa esatta dell'inquinamento può essere differente in relazione al contesto urbano nel quale è prodotto; la dispersione degli inquinanti dipende infatti dalla posizione geografica, dal vento e da altri fattori meteorologici come ad esempio le precipitazioni, tuttavia questo, a volte, non è sufficiente e l'inquinamento può raggiungere un livello pericoloso per la salute umana. Un esempio è il fenomeno dell'inversione termica che si verifica quando lo strato di aria immediatamente sopra il terreno è più freddo della massa d'aria che lo sovrasta, in queste condizioni le sostanze inquinanti non possono essere disperse da moti convettivi o turbolenti. Le città circondate da montagne sono spesso soggette a queste condizioni che si possono verificare in ogni periodo dell'anno. Le inversioni termiche durante l'inverno causano generalmente inquinamento da particolato e da monossido di carbonio mentre, durante l'estate, ci sono condizioni più favorevoli alla comparsa di smog.

Un'altra conseguenza dell'inquinamento ambientale (outdoor air pollution) è la cosiddetta pioggia acida (acid rain); in questo caso un inquinante come l'acido solforico o l'acido nitrico si combina con le gocce d'acqua presenti in atmosfera, l'acqua (o la neve) diventa acida ( $\text{pH} < 7$ ) con serie conseguenze per l'ambiente come danni alle piante, acidificazione dei suoli e delle acque superficiali. La modifica dell'ecosistema porta poi danni anche agli insetti ed agli animali superiori intaccando quindi la catena alimentare che porta all'uomo. La distruzione delle piante verdi ha effetti sul ciclo di produzione e riassorbimento della  $\text{CO}_2$  (anidride carbonica); gli scienziati pensano che l'aumento di questo gas in atmosfera contribuisca, insieme al metano, all'incremento delle temperature medie terrestri che si sta registrando negli ultimi decenni (global warming). Allo stato attuale la  $\text{CO}_2$  prodotta annualmente nel

mondo da sorgenti antropiche (principalmente combustibili fossili) supera la quantità che le piante possono fissare per mezzo dei processi foto sintetici e la situazione è ulteriormente peggiorata dalla distruzione delle foreste a causa della pioggia acida e dagli interventi dell'uomo.

L'assottigliamento dello strato di ozono è un altro risultato dell'inquinamento ambientale; le sostanze chimiche rilasciate dalle attività umane interagiscono, infatti, con lo strato di ozono nella stratosfera. Questa sostanza che, se respirata, è tossica per l'uomo, negli strati più alti dell'atmosfera protegge la terra dalla radiazione ultravioletta emessa dal sole. I clorofluorocarburi (CFC) prodotti da contenitori sotto pressione, sistemi refrigeranti e frigoriferi domestici catalizzano la distruzione di parte dell'ozono atmosferico, producendo delle zone impoverite o del tutto prive di questa molecola: i buchi dell'ozono. In questo modo la radiazione ultravioletta può raggiungere il suolo con effetti nocivi sulle piante e sulla fauna oltre che sulla salute dell'uomo. È noto che i raggi UV possono provocare tumori della pelle e gravi danni alla vista, problema sentito soprattutto nei paesi in via di sviluppo dove, alla precaria situazione economica, si sovrappongono enormi problemi sanitari dovuti alle misere condizioni sociali di una larga parte della popolazione.

### 2.1.1 Le sorgenti di inquinanti outdoor

Le principali sorgenti inquinanti esterne sono rappresentate dagli insediamenti industriali e dal traffico veicolare. L'inquinamento atmosferico è dovuto ad un'alterazione della qualità dell'aria da parte di varie sostanze che si possono presentare sotto forma di gas, goccioline e particelle. Gli inquinanti maggiormente presenti nell'aria sono il monossido di carbonio, gli ossidi di zolfo, gli ossidi di azoto, l'ozono, l'ammoniaca, il particolato, il radon, il benzene, l'asbesto, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ed il cloruro di vinile. L'inquinamento atmosferico è distinguibile oltre che in inquinamento "outdoor" ed "indoor" anche in inquinamento estivo ed invernale.

L'inquinamento estivo consiste nella presenza di elevate concentrazioni di ozono a livello del terreno; questo gas viene prodotto quando gli inquinanti prodotti dai motori e dalle industrie interagiscono con i raggi solari che li attraversano. I livelli di ozono aumentano quando l'aria è ferma, il sole splende e la temperatura è calda. Questo tipo

d'inquinamento interessa in genere tutto il territorio e si diffonde con facilità a grande distanza.

L'inquinamento invernale è particolarmente rilevante negli agglomerati urbani ed è caratterizzato dall'accumulo di vari inquinanti nell'atmosfera (benzene, polveri, ossido d'azoto, monossido di carbonio). L'accumulo è legato prevalentemente alla persistenza di particolari condizioni atmosferiche (ad esempio presenza di circolazione anticiclonica con assenza di vento e scarso rimescolamento dell'aria). In città l'inquinamento atmosferico in genere è causato dalle auto, dagli autobus e dagli impianti termici, oltre che dalle industrie e dai cantieri edili. Nelle campagne esso può essere causato dalle polveri prodotte dai trattori che arano i campi, dai camion e dalle macchine che passano su strade coperte di sporco, dalle cave di roccia e dal fumo proveniente da incendi dei boschi o del raccolto.

La sigla PM10 identifica materiale presente nell'atmosfera in forma di particelle microscopiche, il cui diametro aerodinamico medio è uguale o inferiore a 10  $\mu\text{m}$ , ovvero 10 millesimi di millimetro.

A livello nazionale la principale fonte di emissione di PM10, è costituita dal trasporto su strada; quest'ultimo è anche responsabile della presenza degli ossidi di azoto e di composti organici volatili che sono considerati, a seguito di processi chimico-fisici, come i principali precursori delle PM10.

L'importanza dei trasporti è ovviamente maggiore in corrispondenza delle aree urbane, dove tra l'altro si stima sia emessa dai veicoli catalizzati, anche una quota significativa di ammoniaca e di benzene a causa del non perfetto funzionamento delle marmitte catalitiche.

Mentre gli impianti industriali si situano su quote di emissioni di PM10 comparabili a quelle dei trasporti su strada, il riscaldamento domestico incide nettamente meno, tuttavia va considerato che questa fonte di emissione è attiva nei mesi freddi ed è concentrata nelle aree urbane; ciò porta alla conclusione che, durante l'inverno, questo settore è rilevante in particolare per le emissioni di PM10 e ossidi di azoto, e in alcune situazioni, può dare un contributo alle emissioni comparabile a quello prodotto dal traffico veicolare.

Le emissioni dovute all'uomo di ossidi di zolfo, altro precursore del PM10 che si forma in atmosfera, si sono fortemente ridotte in Italia negli ultimi 30 anni, ed attualmente le attività che maggiormente contribuiscono alla loro produzione sono le centrali termoelettriche e alcuni tipi di industrie, oltre al trasporto marittimo che da

alcuni anni, a fronte della diminuzione di tutte le altre fonti antropiche di emissione di ossidi di zolfo, sta acquisendo una crescente importanza. La fonte più importante di emissione di ossidi di zolfo sono tuttavia i vulcani, di cui il nostro paese è ricco. In conclusione si può affermare che non vi sono sorgenti, tra quelle che abbiamo menzionato, che “dominano”, nel senso che emettono sensibilmente più di tutte le altre con riferimento a tutti gli inquinanti. Il traffico veicolare e gli impianti industriali hanno, come abbiamo visto, emissioni comparabili di PM<sub>10</sub>, ossidi di azoto e composti organici volatili; il riscaldamento incide nei mesi freddi con un'importanza in molti casi analoga al traffico per le emissioni di PM<sub>10</sub> e ossidi di azoto. L'agricoltura e l'allevamento sono la maggiore fonte di emissione di ammoniaca (e nelle città un contributo alle emissioni di ammoniaca è dato dai veicoli con marmitte catalitiche in non perfette condizioni). Si può comunque affermare che il traffico veicolare è il primo in graduatoria come principale fonte di emissione per PM<sub>10</sub>, ossidi di azoto e composti organici volatili.

Di seguito sono riportate le principali fonti di PM<sub>10</sub>.

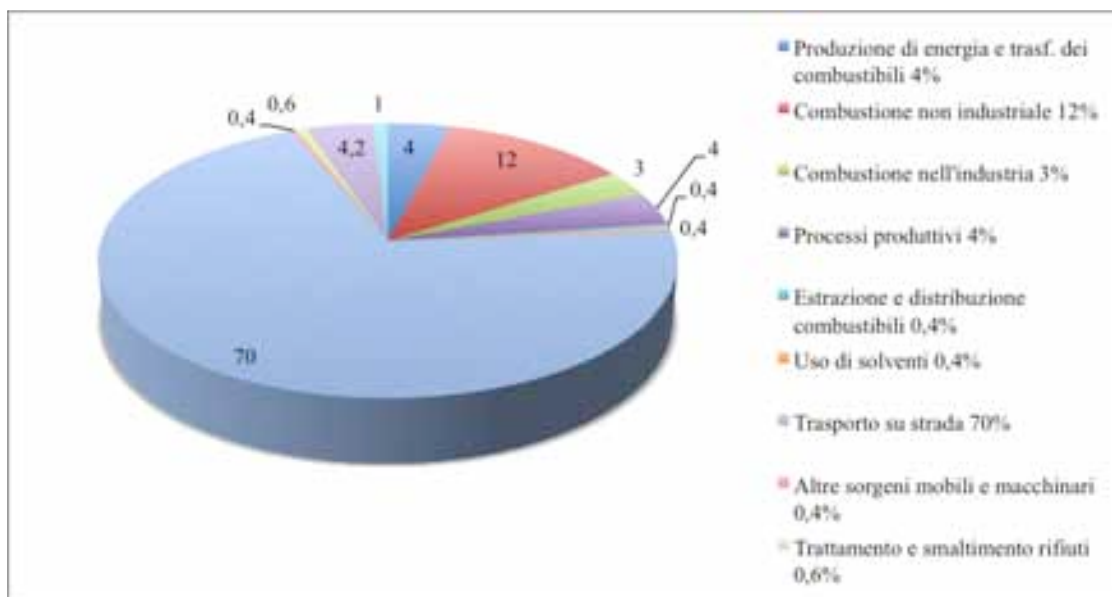


Figura 2.1: fonti principali di PM<sub>10</sub>

L'inquinamento esterno causato da NO<sub>x</sub>, dovuto ai gas esausti delle automobili, sta diventando sempre più serio, in particolare nelle aree di maggior traffico veicolare. Esso è una delle cause principali del cancro al polmone nella popolazione e contribuisce al degrado delle risorse naturali e delle aree urbane.

Lo smog fotochimico è un particolare inquinamento dell'aria che si produce nelle giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e di forte insolazione.

Gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) e i composti organici volatili (VOC), emessi nell'atmosfera da molti processi naturali ed antropogenici, vanno incontro ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche indotte dalla luce ultravioletta presente come componente dello spettro solare: il tutto porta alla formazione di ozono ( $\text{O}_3$ ), perossiacetil nitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN), aldeidi e centinaia di altre sostanze. Tali inquinanti secondari sono indicati col nome collettivo di smog fotochimico perché generati da reazioni chimiche catalizzate dalla luce e costituiscono la componente principale dello smog che affligge molte città ed aree industrializzate. Questo particolare smog si può facilmente individuare per il suo caratteristico colore che va dal giallo-arancio al marrone chiaro, colorazione dovuta alla presenza nell'aria di grandi quantità di biossido di azoto. I composti che costituiscono lo smog fotochimico sono sostanze tossiche per gli esseri umani, per gli animali ed anche per i vegetali, inoltre sono in grado di degradare molti materiali diversi per il loro forte potere ossidante.

## 2.2 Inquinamento domestico - Indoor pollution

E' ormai provato come l'esposizione alle sostanze inquinanti tossiche e radioattive aerodisperse negli ambienti confinati, industriali e non, risulta generalmente superiore rispetto a quella relativa agli inquinanti presenti nell'atmosfera. Ciò nonostante, le normative richiedono controlli severi solo per ambienti a carattere industriale, che comportano i cosiddetti rischi "professionali" e che interessano categorie ben definite di lavoratori addetti a particolari attività, rivolgendo minore attenzione alla popolazione adibita ad attività domestiche e di lavoro, comunemente definite *indoor*, quali abitazioni, scuole, ospedali, uffici, edifici pubblici, ecc. E' stato dimostrato che l'inquinamento presente in tali ambienti, dovuto alle sostanze emesse da sorgenti sia interne che esterne all'ambiente stesso, è tutt'altro che trascurabile ed i rischi presenti per gli occupanti sono, in effetti, dello stesso ordine di grandezza di quelli riscontrati negli stabilimenti industriali. Generalmente si designa con il termine *inquinamento indoor* la particolare forma di inquinamento che interessa l'aria e, più in generale, l'ambiente interno dei luoghi confinati nei quali si svolgono attività umane, anche a carattere di svago o di riposo, con permanenza anche breve, ma ripetuta, di persone. Una graduale presa di coscienza delle dimensioni del problema, unita alla crescente richiesta di un generale miglioramento della qualità della vita in senso lato, ha fatto



pertanto crescere, di recente, nella comunità scientifica, la convinzione che l'inquinamento indoor meriti la stessa, se non maggiore, attenzione dell'inquinamento outdoor. Ciò anche in vista del fatto che sempre più persone trascorrono gran parte del loro tempo in tali ambienti confinati, soprattutto nei paesi economicamente più sviluppati. Questa sensibilità si è accresciuta col manifestarsi di sintomatologie ascrivibili alle non confortevoli condizioni ambientali interne dell'edificio in cui si lavora. A oggi, l'informazione sulle cause specifiche di tali malesseri, che sembrano risiedere in una complessa ed eterogenea interazione di più fattori, è molto scarsa. Per tale ragione l'”*Organizzazione Mondiale della Sanità.*” (*World Health Organization, WHO*) ha genericamente attribuito a questo complesso di malesseri (e nei casi più gravi di patologie) associato alla fruizione di un edificio e imputabile genericamente a difetti strutturali o di gestione del sistema edificio-impianto, il nome di *Sindrome da Edificio Malato* (WHO, 1987<sup>[1]</sup> ; EEC, 1989<sup>[2-3]</sup>). Per queste ragioni, negli ultimi anni l'inquinamento indoor si è posto come un problema di grande rilevanza scientifica, economica e sociale. Con l'affinarsi delle tecniche sperimentali di monitoraggio, i problemi inerenti le condizioni ambientali di ambienti interni, di vita e di lavoro, con i relativi risvolti (sanitari, tecnici ed economici) sono stati, negli ultimi anni, oggetto di particolare interesse da parte di studiosi di tutto il mondo, suscitando momenti di aggregazione e confronto che hanno visto coinvolte competenze di settori diversi, da quello medico a quello chimico, biologico, ingegneristico, legislativo, ecc.. Molti sforzi sono stati profusi, a livello sia nazionale che internazionale, anche nella redazione di adeguate normative in materia, cui riferirsi per realizzare negli ambienti condizioni di salubrità e benessere. In particolare, sono stati rivisti i principali standard esistenti, cercando di definirne dei nuovi, contenenti linee guida e prescrizioni tecniche sulle tecnologie edilizie ed impiantistiche atte a garantire, nel rispetto dei requisiti di sicurezza ed efficienza energetica, la verifica di tali standard. Conoscere le dimensioni del problema, i meccanismi scatenanti, definire appropriate metodologie di indagine e misura, individuare soluzioni tecnologiche migliorative e tecniche d'intervento per il risanamento degli “edifici malati”, mettere a punto normative efficaci risulta, al momento, di fondamentale importanza per affrontare e cercare di risolvere un problema che si presenta estremamente complesso, con elevate ricadute sociali ed economiche e che non accetta soluzioni semplicistiche.

### 2.2.1 Le origini dell'inquinamento indoor

L'inquinamento indoor è sempre esistito, sebbene sotto forme meno gravi di quelle odierne, ed è stato ignorato per parecchio tempo dagli specialisti. Una reale presa di coscienza del problema ha richiesto anni poiché gli effetti sull'organismo umano sono prevalentemente cronici e comunque si manifestano nel lungo periodo. Conseguentemente, solo da poco, il problema si è evidenziato con drammaticità nei paesi industrializzati. Nell'esaminare le origini dell'inquinamento indoor si deve necessariamente partire dalla crisi petrolifera dell'inizio degli anni '70, in seguito alla quale sono state adottate politiche di risparmio energetico. L'improvviso aumento dei prezzi petroliferi, unito al timore che le fonti di estrazione si esaurissero, indusse all'epoca tutti i paesi industrializzati, forti consumatori, a varare norme per il contenimento dei consumi energetici, primo fra tutti quello dei consumi legati al riscaldamento degli immobili. Le strategie di approccio al problema furono indirizzate in due direzioni prevalenti: l'aumento del potere isolante dei muri perimetrali, delle coperture e dei serramenti allo scopo di ridurre le perdite per conduzione, e l'aumento della tenuta d'aria di porte e finestre per minimizzare le perdite dovute a convezione e le dispersioni. La "sigillatura" delle abitazioni, ma soprattutto quella degli uffici, ebbe conseguenze immediate nel rapido aumento delle malattie allergiche e polmonari e della velocità di diffusione di malattie infettive. Fu notato anche che la situazione era peggiore negli edifici dotati dell'impianto di condizionamento. I dati ottenuti in seguito alle prime campagne di analisi degli ambienti interni, mostrarono come l'aria contenesse sostanze nocive in numero assai maggiore di quelle presenti nell'aria esterna e confermarono come l'esistenza degli impianti di condizionamento spesso peggiorasse le condizioni dell'aria. Emerse così un problema nuovo, molto esteso ed articolato, di vasta ricaduta sociale e di non semplice soluzione: l'inquinamento indoor.

### 2.2.2 Le sorgenti degli inquinanti indoor

L'attuale livello di conoscenza sull'inquinamento indoor consente di affermare che l'introduzione di nuove tecniche e nuovi materiali da costruzione, così come l'utilizzo di materiali sintetici per i rivestimenti e per l'isolamento acustico e termico, ha giocato

un ruolo determinante nell'insorgenza dei problemi connessi alla permanenza prolungata in ambienti confinati. Si sa inoltre che anche alcuni materiali tradizionali da costruzione e per l'arredamento possono emettere sostanze inquinanti, talune anche radioattive (radon e suoi derivati): nel complesso, circa il 90% dei materiali utilizzati nell'edilizia e nell'arredamento presentano effetti inquinanti più o meno marcati. Il radon penetra negli edifici dal sottosuolo attraverso crepe nelle strutture vicine alle fondamenta, dalle fessure intorno a porte e finestre, dai fori per il passaggio di condutture e cavi elettrici oppure disciolto nell'acqua potabile. Molte ricerche hanno mostrato come la scorretta gestione e/o manutenzione degli impianti di ventilazione possa trasformarli in terreno di coltura e/o veicolo per microrganismi e sostanze inquinanti. Le attività degli occupanti e le condizioni igieniche rivestono infine un ruolo importante: la polvere, in particolare (sia quella dispersa nell'aria che quella depositata sulle superfici tessili), costituisce un fattore inquinante molto comune. Nel complesso, quindi, è possibile classificare come sorgenti inquinanti i *materiali edili* utilizzati nell'edificio, gli *arredi*, gli eventuali *impianti di ventilazione* (ed anche il tipo di impianto), i *macchinari* e gli *elettrodomestici*, gli *occupanti* e le *relative attività che si svolgono*, compresa la gestione del sistema edificio-impianto. L'elevato numero di sorgenti di emissione presenti in spazi ristretti e la conseguente presenza di elevate quantità di sostanze inquinanti, rendono l'inquinamento "indoor" una forma d'inquinamento molto complessa e difficilmente controllabile.

L'inquinamento indoor è stato correttamente definito da Meloni e Grassi<sup>[4]</sup> come una *"qualsiasi alterazione delle caratteristiche chimico-fisiche dell'aria, determinata sia da variazioni di concentrazione dei suoi normali costituenti, sia, e soprattutto, dalla presenza di sostanze estranee alla sua composizione normale, in grado di determinare effetti di danno e/o molestia all'uomo ed agli organismi viventi"*. Gli inquinanti presenti nell'aria degli ambienti interni sono in gran parte gli stessi rilevabili all'esterno ed, in alcuni casi, provengono direttamente da sorgenti esterne: di questi ultimi, solo una minima parte proviene dal terreno, derivando, la gran parte (anche solo di quella che vi penetra per infiltrazione) dall'atmosfera esterna. Le sostanze presenti con concentrazioni più elevate si originano, generalmente, nell'interno dell'edificio stesso o nelle strutture immediatamente sottostanti ed i loro valori elevati sono dovuti al fatto che si concentrano in spazi relativamente ristretti. Esse possono essere di tipo chimico, fisico o biologico e presentano ampia variabilità di concentrazione, in dipendenza soprattutto del tasso con cui ciascun inquinante è

immeso nell'atmosfera o nel terreno e della ventilazione presente. Un altro fattore importante è la reattività delle specie chimiche presenti nell'aria o sulle superfici interne: in particolare per la rimozione del biossido di azoto, queste reazioni dimostrano in certe condizioni, un'efficacia simile a quella della ventilazione dei locali. Nel complesso, la variabilità nei flussi di ingresso e di ventilazione e nelle velocità di reazione fanno sì che le concentrazioni della maggior parte degli inquinanti differiscano anche di diversi ordini di grandezza. La quantità di particelle in sospensione e l'andamento dei flussi d'aria nell'edificio influenzano inoltre anche la concentrazione dei prodotti di decadimento delle sostanze radioattive presenti nell'aria interna (in particolare del radon).

I valori di concentrazione limite possono essere espressi in termini di MAC (*Maximum Allowable Concentration*) e di AIC (*Acceptable Indoor Concentration*)<sup>[5]</sup>. Per chiarire il significato di tali termini, tutti inerenti i valori di concentrazione massima ammissibile, occorre precisare che essi sono basati su criteri di tipo occupazionale. In ambienti di lavoro, cinema, teatri, ed in generale in tutti quegli ambienti nei quali la permanenza è ridotta nel tempo (in genere meno di 8 ore) e gli occupanti si trovano in buone condizioni fisiche, è giustificata la definizione di valori di concentrazione tollerabile relativamente elevati. In tal caso è appropriato parlare in termini di *concentrazione massima ammissibile* (MAC). In ambienti residenziali invece, che sono generalmente occupati stabilmente soprattutto da bambini ed anziani, ossia da persone più vulnerabili, è necessario che i valori massimi ammissibili per le concentrazioni delle varie sostanze inquinanti siano più bassi. Per tale tipo di ambienti è opportuno quindi ragionare in termini di *concentrazione interna accettabile* (AIC), che sta ad indicare la concentrazione di soglia al di sotto della quale non si constatano effetti negativi sull'uomo, o, se se ne osservano, questi sono trascurabili. In figura 2.2 sono riportati gli intervalli di concentrazione, in ppm, per alcuni inquinanti indoor, con i relativi livelli medi.

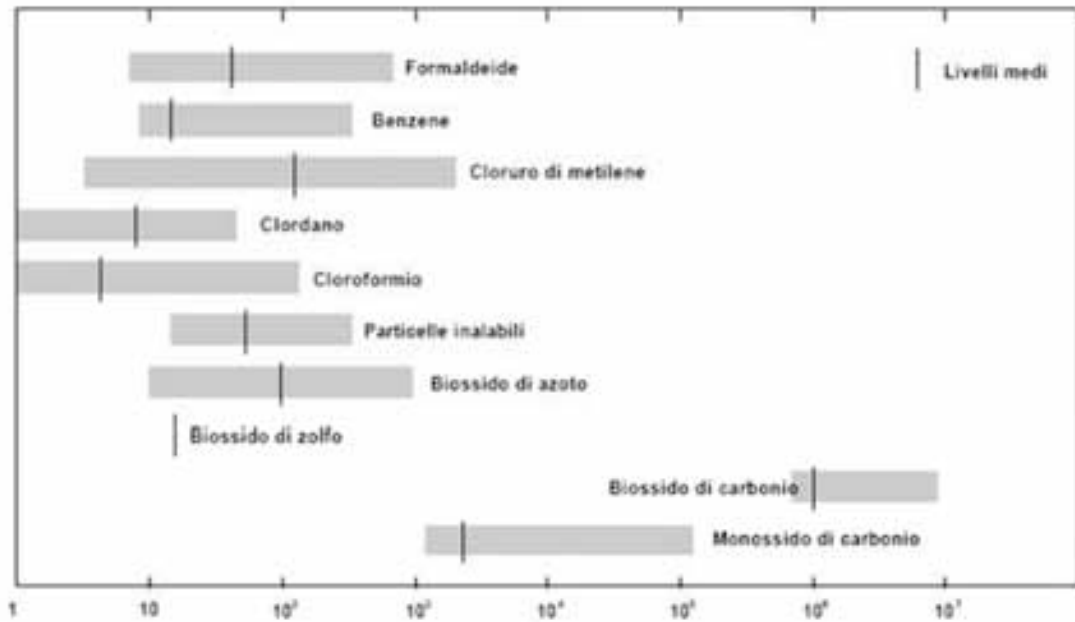


Figura 2.2: principali sostanze responsabili dell'inquinamento indoor

### 2.3 La classificazione degli inquinanti

Una classificazione degli inquinanti indoor può essere fatta a partire dalla sorgente che li emette. Nella tabella 2.1 viene riportata una schematizzazione sintetica delle più comuni sostanze presenti negli ambienti confinati, ciascuna correlata alla fonte di emissione<sup>[6]</sup>.

INQUINANTI DI ORIGINE ESTERNA	
Presenti nell'atmosfera, provenienti dalle acque o dal sottosuolo	<p>Ossidi di Carbonio (CO<sub>x</sub>)</p> <p>Ossidi di Zolfo (SO<sub>x</sub>)</p> <p>Ossidi di Azoto (NO<sub>x</sub>)</p> <p>Sostanze Organiche volatili (VOC)</p> <p>Particolato Solido Totale (PST)</p> <p>Radon e particelle radioattive</p> <p>Gas emesso da rifiuti</p>
INQUINANTI PRODOTTI DAGLI OCCUPANTI	
Prodotti dai processi metabolici, dal fumo di tabacco, dalla cottura dei cibi, dall'uso di detersivi e prodotti igienici, provenienti dagli animali domestici	<p>Gas metabolici (CO<sub>2</sub>, umidità, aldeidi, esteri, alcoli)</p> <p>Fumo di tabacco (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.)</p> <p>Sostanze organiche volatili (VOC)</p> <p>Microorganismi</p>
INQUINANTI PRODOTTI DAGLI EDIFICI	
Emessi dai materiali da costruzione, da arredi, dalle finiture interne, come rivestimenti, pitture murali, tappezzerie	<p>VOC</p> <p>Formaldeide</p> <p>Amianto</p> <p>Radon</p> <p>Microorganismi</p>
INQUINANTI PRODOTTI DA IMPIANTI	
Generati dagli impianti di condizionamento dell'aria, dagli elettrodomestici, dagli apparecchi a combustione	<p>Prodotti di combustione (CO, CO<sub>2</sub>, etc.)</p> <p>VOC</p> <p>Microorganismi</p> <p>Vapor d'acqua</p>

Tabella 2.1. Classificazione dei principali inquinanti indoor in base alla sorgente

### 2.3.1 Inquinanti di origine esterna

Le principali sorgenti inquinanti esterne sono rappresentate dagli insediamenti industriali e dal traffico veicolare. Le sostanze emesse possono essere presenti negli ambienti interni, ove penetrano per infiltrazione oppure attraverso i sistemi meccanici di ventilazione, con concentrazioni generalmente pari o inferiori a quelle esterne. In gran parte tali emissioni sono costituite da prodotti di combustione provenienti dai gas di scarico delle automobili. Di origine esterna sono anche i cosiddetti *microinquinanti*, costituiti da sostanze che, seppur presenti con concentrazioni molto basse, presentano tuttavia importanza dal punto di vista sanitario (ad esempio i metalli pesanti). Fra gli inquinanti esterni di origine naturale possiamo citare anche il radon, un gas radioattivo la cui principale fonte esterna è il gas che si origina dal terreno e dalle acque di falda. A seconda delle condizioni geologiche del luogo, l'elemento è presente in concentrazioni variabili.

### 2.3.2 Inquinanti prodotti dagli occupanti

Il più comune fra gli inquinanti derivanti dagli occupanti è la CO<sub>2</sub>, essendo il maggior costituente dei prodotti del metabolismo umano. Fra gli inquinanti associabili alle attività umane uno fra i più nocivi è il fumo di tabacco che contiene, fra l'altro, monossido di carbonio, ossidi di azoto, particolato solido respirabile e contaminanti organici di varia composizione chimica (principalmente aerosol organici): in presenza di fumatori la portata d'aria di ricambio deve infatti aumentare di circa tre o quattro volte. Anche i prodotti per l'igiene personale e della casa, gli insetticidi, ecc. contribuiscono all'emissione di composti organici ed inorganici potenzialmente pericolosi: in particolare i pesticidi ed i detersivi liquidi emettono formaldeide, cloruro di metilene ed una vasta gamma di composti organici complessi.

### 2.3.3 Inquinanti prodotti dall'edificio

I materiali utilizzati per le strutture edilizie, per i rivestimenti e per gli arredi emettono sostanze inquinanti in misura non trascurabile. Alcuni materiali, tuttavia, emettono in maniera particolarmente intensa solo durante i primi anni di vita dell'edificio, estinguendo l'emissione dopo un certo periodo di tempo, mentre altri (soprattutto i materiali di rivestimento) possono accumulare sostanze inquinanti durante la fase di costruzione e riemetterle lentamente in un secondo momento. In particolare, dai materiali da costruzione, dall'arredamento, dalle vernici e dai solventi derivano non solo formaldeide, ma anche inquinanti meno noti, quali il cloruro di metilene, oltre ad una vasta gamma di composti organici più complessi. Anche i collanti e le resine utilizzati nei laminati plastici e nei truciolati possono emettere, soprattutto nella fase iniziale di vita dell'edificio, notevoli quantitativi di formaldeide; tale composto viene originato inoltre, insieme ad altri inquinanti gassosi, dagli isolanti a base di schiuma di urea-formaldeide. Alcuni materiali edilizi (cemento, mattoni, calcestruzzo, ecc.) emettono radon. I polimeri sintetici utilizzati per i rivestimenti e gli arredi degradandosi emettono piccole quantità dei loro costituenti originali, o di composti da essi derivati. I tappeti e le moquette, generalmente costituiti da fibre artificiali, possono essere fonte di contaminanti organici e, talora, anche microbiologici. I materiali impiegati per l'isolamento termo-acustico, come l'amianto e la lana di vetro, o per l'impermeabilizzazione, come il fibro-cemento (che contiene fibre di amianto), possono disperdere nell'ambiente fibre microscopiche, pericolose per l'apparato respiratorio. L'amianto ed il fibrocemento sono tuttavia presenti solo in edifici di costruzione non recente. Tali informazioni vengono riassunte in tabella 2.2:

	FONTE	EMISSIONE
<b>Acqua</b>	Condutture	Nitrati, Cloro, VOCs, batteri, radon, piombo ed altri metalli pesanti provenienti dalle tubature
<b>Apparecchi a combustione</b>	Apparecchi a cherosene ed a gas in bombole, fornelli e	CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> S, O <sub>3</sub> , VOCs, polveri respirabili, aldeidi, idrocarburi



	caldaie a gas, apparecchi di riscaldamento dell'acqua, caldaie a nafta, a carbone e stufe	aromatici policiclici, perdite di vapori, condensa, fumo
<b>Aria</b>	Aria esterna	Particelle, CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , VOCs
<b>Collanti</b>	Colle e mastici usati per piastrelle ed assemblaggi di mobili, guarnizioni a tenuta stagna, tappezzerie	VOCs (in particolare formaldeide), vapori tossici liberati durante l'applicazione e l'asciugatura
<b>Elettricità</b>	Impianti elettrici ed elettrodomestici (televisori, computer, apparecchi da cucina, fotocopiatrici, attrezzature elettriche, ecc.), forni a microonde, frigoriferi	Ozono, radiazioni elettromagnetiche elettromagnetiche a bassa frequenza, clorofluorocarburi (CFC)
<b>Prodotti per la pulizia domestica e Personale</b>	Detergenti, lucidanti, candeggianti, disinfettanti, deodoranti, e prodotti per l'igiene personale	Formaldeide, fenoli, cloruro di vinile, aldeidi, VOCs, chetoni, ammoniaca, candeggina, acidi minerali
<b>Arredamenti e Rivestimenti in Legno</b>	Legno, truciolato, cartone, fibra e compensato usati per i mobili, scaffalature, pavimentazioni e rifiniture murarie, trattamenti del legno	Vapori resinosi, VOCs, formaldeide, lindano, pentaclorofenolo, ossido di stagno ed altri conservanti del legno
<b>Materiali da Costruzione</b>	Terra, pietra, granito, pomice, cemento, mattoni refrattari, blocchi di aggregati, piastrelle di argilla, tufo, stucco, elementi di finitura in gres,	Radon, formaldeide, fibre minerali e sintetiche, amianto

	materiali isolanti ed antincendio per tubature, caldaie e serbatoi, tegole e piastrelle	
<b>Materie Plastiche</b>	Imbottiture di sedie, materassi e cuscini, vinile nelle piastrelle, nelle apparecchiature elettriche, pannelli di legno e carta da parati, materiale acrilico usato per lastre di finto vetro e rivestimento in stoffa	Poliuretano, formaldeide, cloruro di vinile, vapori tossici, specialmente prodotti dal calore

Tabella 2.2. Fonti indoor con relative emissioni

#### 2.3.4 Inquinanti prodotti dagli impianti

Una delle più importanti cause dell'inquinamento indoor è rappresentata dagli impianti di condizionamento che presentano carenze gravi a livello di progettazione, realizzazione o manutenzione: in particolare, essi si trovano a fungere da incubatori di germi e ricettacolo di colonie di muffe, lieviti, batteri, le cui spore sono all'origine di molte allergie e broncopolmoniti. Tale fenomeno genera inoltre una diffusione microbica all'interno dello stabile, ossia un rapido ed endemico aumento di infezioni fra gli utenti dello stesso immobile, climatizzato in tutte le sue parti dal medesimo impianto. Particolarmente additati come luogo di generazione e veicolo di inquinanti e/o microrganismi sono i seguenti elementi dell'impianto<sup>[7]</sup>:

\_ *sistemi di umidificazione e torri evaporative*: poiché le vasche di raccolta dell'acqua di umidificazione, in mancanza di opportuni trattamenti dell'acqua stessa, possono divenire terreno di coltura di microrganismi (il problema non esiste invece se si adotta l'umidificazione a vapore). Per quanto riguarda le torri evaporative, in esse particolari temperature dell'acqua possono favorire la crescita della *Legionella Pneumophila*;

– *centrali di trattamento dell'aria*: è importante porre attenzione alla tenuta all'aria delle pannellature, alla presenza di interstizi o porosità (che possono divenire sede di depositi di sporcizia) e di zone di ristagno dell'acqua. Particolare attenzione va rivolta inoltre ai ventilatori ed alla sezione filtrante, che devono essere facilmente ispezionabili;

– *canalizzazioni*: anche qui è necessario verificare la tenuta all'aria, oltre che l'isolamento termico (evitando, allo scopo, l'uso di materiali porosi che possono trattenere sporcizia e/o disperdere pericolose fibre) e la protezione da agenti esterni nocivi. Anche tali elementi devono essere facilmente ispezionabili per la manutenzione;

– *terminali*: i ventilatori, i convettori e le unità ad induzione richiedono una manutenzione frequente per eliminare depositi di sporcizia ed eventuali agenti patogeni. Inoltre l'utilizzo di apparecchi di combustione (talora con difetti nel funzionamento), elettrodomestici da cucina a gas, scaldacqua senza ventilazione in ambienti non sufficientemente ventilati genera prodotti di combustione. Tali apparecchi, che possono presentare le tipologie più svariate ed utilizzare diversi tipi di combustibili, sia gassosi (quali il gas, di rete od in bombola) che liquidi (gasolio o kerosene) o solidi (legna o carbone), scaricano i prodotti di combustione generalmente in esterno, ma talvolta direttamente negli ambienti: pertanto, in tutti quei casi in cui il processo di combustione non risulta facilmente controllabile si realizza, in ambienti con insufficienti apporti di aria esterna (e quindi bassa concentrazione di ossigeno) una combustione incompleta, con generazione di forti quantità di monossido di carbonio, l'inquinante indoor più pericoloso riguardo alle intossicazioni acute. Altri inquinanti prodotti dalla combustione sono costituiti dalla gamma degli ossidi di azoto, dall'ozono e da alcuni derivati degli idrocarburi, la gran parte dei quali provoca irritazioni ed alcuni addirittura il cancro. Anche gli impianti per il riscaldamento emettono quantità variabili di particelle che possono penetrare nelle vie respiratorie, insieme agli ossidi di carbonio e di azoto ed a composti organici in tracce. Infine, anche le emissioni dei prodotti utilizzati nelle macchine da ufficio (fotocopiatrici, stampanti laser, ecc.) contribuiscono all'inquinamento indoor in misura non trascurabile.

## 2.4 Effetti sull'organismo umano

La vasta gamma di tipologie e concentrazioni di inquinanti esistente negli ambienti indoor implica ovviamente una altrettanto, varia e corposa, serie di rischi per la salute umana. In relazione agli effetti sull'uomo, i principali inquinanti possono essere suddivisi, in base all'azione prevalente da essi esercitata, in quattro gruppi (4):

- azione prevalentemente *irritante* (polveri, biossido di azoto, ozono, formaldeide, ecc.);
- azione prevalentemente *sensibilizzante* (pollini, fibre sintetiche, ecc.);
- azione prevalentemente *tossica* (monossido di carbonio, nicotina, metalli pesanti, ecc.);
- sospetta/probabile azione *cancerogena* (amianto, radon, formaldeide, idrocarburi policiclici aromatici).

Tuttavia, la gran parte degli inquinanti che provocano effetti irritanti o sensibilizzanti possono anche provocare l'insorgere di patologie croniche o acute (affezioni dell'apparato respiratorio, reazioni allergiche). In un numero limitato di casi (quali, ad esempio le reazioni allergiche acute o l'avvelenamento da monossido di carbonio) esiste una relazione diretta fra l'esposizione ad un dato inquinante ed il conseguente insorgere di un determinato effetto nocivo sulla salute; molto più spesso accade invece che i casi di malattie respiratorie o di cancro non siano direttamente associabili ad una specifica sostanza o ad un singolo fattore. In questo contesto l'origine dei problemi sanitari classificabili come "*Sindrome Da Edificio Malato*", imputabili soprattutto agli scarsi livelli di qualità dell'aria interna, è probabilmente da attribuirsi alla complessa interrelazione esistente fra diversi fattori legati all'inquinamento aventi carattere sia ambientale che progettuale, costruttivo, di gestione e fruizione, per tale ragione gli studi in materia attualmente sono condotti analizzando l'insorgenza di malattie su gruppi di persone soggette ad un'elevata esposizione a determinate sostanze, al fine di estrapolarne correlazioni statistiche fra i livelli di esposizione ad un singolo o a più inquinanti ed il successivo insorgere di patologie.

## 2.5 La situazione in Italia e all'estero

In ambito nazionale, si segnala uno studio effettuato dalla sezione di Tossicologia Ambientale del Dipartimento di Medicina del Lavoro dell'Università degli Studi di Milano<sup>[8]</sup>. L'obiettivo dello studio era valutare l'esposizione personale nell'arco delle 24 ore a inquinanti aerodispersi in lavoratori d'ufficio, con determinazione del ruolo dell'esposizione dell'ambiente di lavoro, dell'abitazione e dell'esterno. Ogni soggetto, residente nell'area metropolitana milanese, è stato monitorato per un'intera giornata mediante campionamento personale frazionato in più fasi corrispondenti alla permanenza nei vari ambienti di vita (ufficio, abitazione, tragitti abitazione-ufficio e viceversa). Integrando il livello di esposizione del singolo ambiente con il tempo di permanenza nello stesso è stata calcolata l'esposizione media ponderata giornaliera per ciascun inquinante; è stato inoltre determinato il contributo di ogni ambiente rispetto alla esposizione giornaliera complessiva. I risultati dello studio, rappresentativi dell'esposizione dei soggetti residenti in Milano, hanno confermato che i comparti indoor abitazione ed ufficio determinano la porzione prevalente dell'esposizione personale dei lavoratori d'ufficio ai vari inquinanti indagati; livelli particolarmente elevati di PM<sub>10</sub> si rilevano durante i tragitti in tram e metropolitana; l'esposizione a TVOC ed a benzene risulta associata in particolare con il fumo di sigaretta, con alcune caratteristiche degli uffici e con l'uso dell'automobile. Questi risultati sono stati estesi e comparati con quelli del progetto europeo EXPOLIS (*Air Pollution Exposure Distributions of Adult Urban population in Europe*), al quale Milano ha partecipato con altre cinque città europee (Atene, Basilea, Grenoble, Helsinki, Praga). Gli studi di seguito riportati costituiscono una revisione delle principali indagini condotte in Italia sui più comuni inquinanti presenti negli ambienti indoor. La revisione è stata effettuata per mezzo di una ricerca bibliografica on-line sulla banca dati Medline. I dati presentati provengono da articoli scientifici pubblicati negli ultimi 10 anni. Alcuni di essi provengono dai Proceedings della 9<sup>a</sup> Conferenza Internazionale "Indoor Air" che si è tenuta nel 2002 a Monterey (California, USA). Gli studi effettuati sul territorio italiano forniscono sia dati relativi alla concentrazione di alcuni inquinanti all'interno di ambienti confinati, sia informazioni relative all'interazione tra esposizione e salute umana. Nella tabella 2.3 è possibile osservare una serie di studi italiani che riportano le concentrazioni di alcuni inquinanti comunemente presenti nei luoghi confinati, prevalentemente di tipo abitativo e dei possibili effetti sulla salute provocati

dall'esposizione ad alcuni inquinanti indoor, compreso il fumo passivo (ETS).

Autore	Area	Esposizione	Sintomi/malattie	Principali risultati
Simoni et Al., 2002	Delta del PO, Pisa	NO <sub>2</sub> ; PM 2,5; ETS (Environmental Tobacco Smoke)	Malattie respiratorie acute Sintomi acuti respiratori	Maggior rischio per i soggetti esposti a NO <sub>2</sub> e PM <sub>2,5</sub>
Farchi S. et Al., 2001	SEASD Study Delta del Po,, Pisa, Roma, Viterbo	ETS da partner di donne	livelli di b-carotene e di acido l-ascorbico	Si è trovata una relazione inversa tra esposizione ad ETS e livelli di b-carotene ed acido ascorbico. Relazione con malattie polmonari e cardiache.
Agabiti N. e al, 2000	SIDRIA study Roma, Viterbo	ETS da genitori	asma nei bambini  fischi respiratori negli adolescenti	15% attribuibile al fumo dei genitori 11% attribuibile al fumo dei genitori
Battistini A., 2000	Parma	NO <sub>2</sub>	asma infantile	L'eliminazione dall'ambiente di NO <sub>2</sub> può ridurre l'incidenza di asma del 5-7%
Forastiere R. et Al., 2000	Roma	Radon e raggi gamma	leucemia mieloide	Maggior rischio per chi vive nelle case di nuova costruzione
Facchini U. et Al., 1997	Lombardia Emilia Romagna	Radon	mortalità per cancro	Più elevata nelle zone con livelli maggiori di radon

Tabella 2.3. Revisione degli studi che riportano dati sulla concentrazione di alcuni inquinanti indoor in Italia. Fonte: "Medline"

Nelle figure 2.3 e 2.4 è possibile osservare, invece, la collocazione dell'Italia nel contesto europeo per ciò che concerne i livelli di PM 2,5 e di NO<sub>2</sub> (i dati provengono da articoli scientifici pubblicati negli ultimi 10 anni e dai Proceedings della 9a Conferenza Internazionale "Indoor Air" che si è tenuta nel 2002 a Monterey, California, USA). Come si può notare i livelli di NO<sub>2</sub> risultano più alti in Italia rispetto agli altri Paesi europei (con l'unica eccezione della Francia).

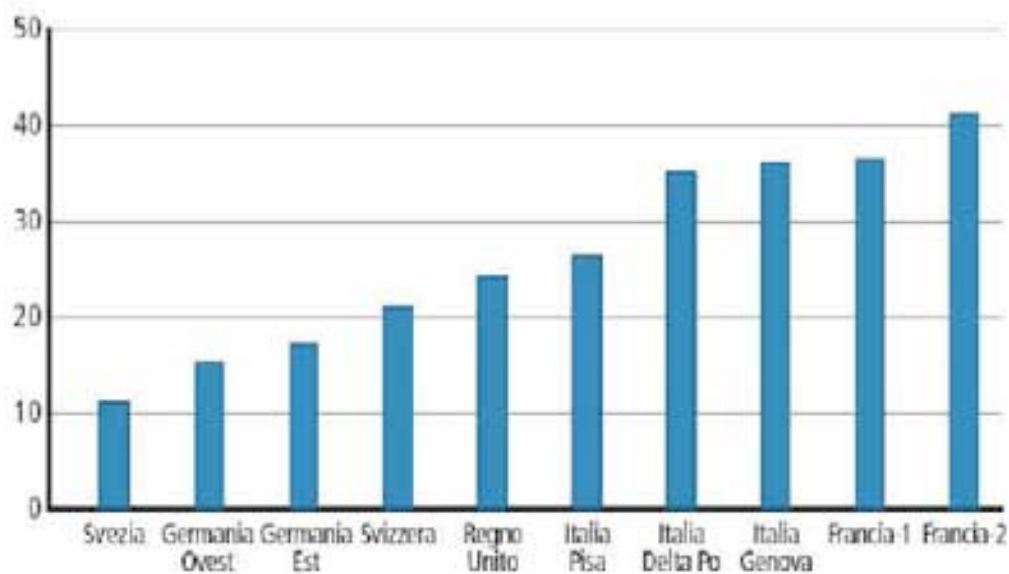


Figura 2.3 concentrazione in biossido di azoto NO<sub>2</sub> (mg/m<sup>3</sup>)

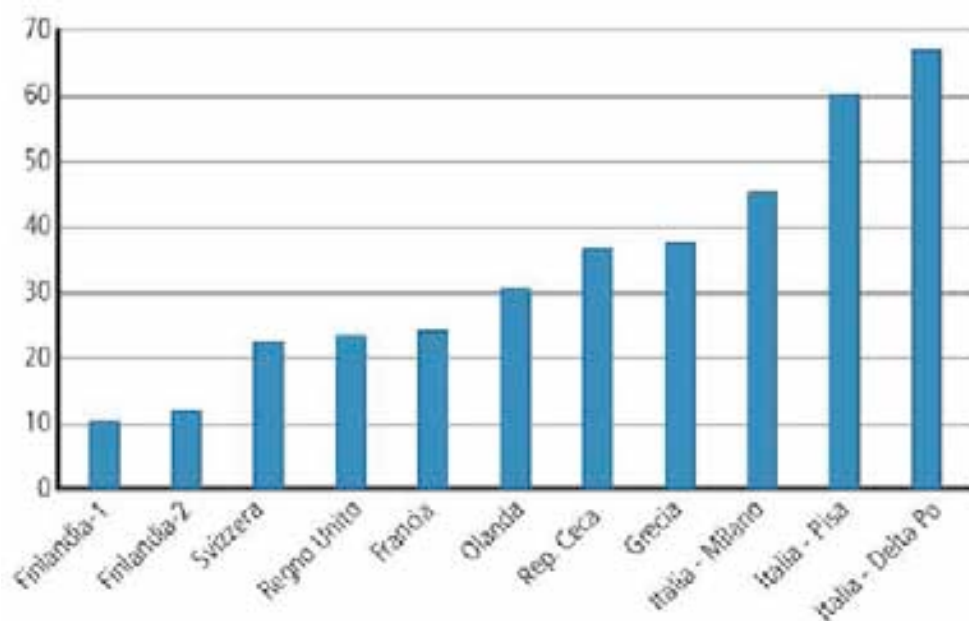


Figura 2.4. Concentrazione di polveri ultrafini PM 2,5 mg/m<sup>3</sup>

## 2.6 Riferimenti normativi

In Italia non si dispone ancora di una normativa specifica per il controllo della qualità dell'aria negli ambienti indoor. Le norme per la salubrità delle abitazioni sono fissate, per ogni Comune, dal Regolamento di igiene e sanità. In base al T.U. delle leggi sanitarie (R.D. 27 luglio 1934, n. 1265 – Titolo III, Cap. IV, dell'Igiene degli abitati

urbani e rurali e delle abitazioni)<sup>[9]</sup>, i Regolamenti Locali di igiene e sanità stabiliscono le norme per la salubrità dell'aggregato urbano e rurale e delle abitazioni, secondo le istruzioni di massima emanate, nei tempi attuali, dal Ministero della Salute. Essi forniscono indicazioni circa l'allocazione sul territorio, la compatibilità degli edifici (rispetto ai punti di captazione di acque ad uso potabile, rispetto ad aree stradali, ferroviarie, fluviali ecc.), l'esposizione, la aerazione degli alloggi, la superficie degli spazi abitativi, le altezze ed i volumi interni dei locali, l'illuminazione naturale, i servizi, il fonoisolamento, la presenza di canne di esalazione, di ventilazione, di canne fumarie e di camini. Per gli ambienti di lavoro indoor (come gli Uffici) si applicano le norme relative all'igiene del lavoro ed in particolare al D.Lgs. n. 81/2008 e sue modifiche normative (ex D.Lgs. 626/94) riguardante il miglioramento della sicurezza e della salute dei lavoratori sul luogo di lavoro. In generale gli standard elaborati per gli ambienti di lavoro fanno riferimento all'esperienza specifica degli ambienti industriali e, come tali, non risultano adatti agli ambienti ad uso ufficio cui, di solito, si applicano gli standard per la qualità dell'aria esterna, oppure specifici standard elaborati per gli ambienti indoor di tipo civile. L'Accordo tra il Ministero della Salute, Regioni e Province autonome del 27.9.2001, recante Linee guida per la tutela e la promozione della salute negli ambienti confinati, pubblicato sulla G.U. del 27 novembre 2001, n. 276 S.G., S.O. n. 252, fornisce le linee di indirizzo tecnico indispensabili alla realizzazione di un Programma Nazionale di Prevenzione negli ambienti indoor. Per facilitare l'attuazione del programma nazionale è stata messa a punto dal Ministero della Salute una serie di documenti tecnici che forniscono indicazioni su alcuni aspetti prioritari dell'indoor.

### 2.6.1 Riferimenti APAT

Vengono riportate di seguito delle tabelle riassuntive redatte dall'*APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici)*<sup>[10]</sup>, per gli inquinanti indoor chimici più significativi che saranno oggetto del lavoro di ricerca con l'ausilio del fotoreattore (Tabella 2.4: Biossido di Azoto; Tabella 2.5: Composti Organici Volatili; Tabella 2.6: Benzene). In ciascuna tabella viene data una descrizione del tipo di inquinante, delle fonti che lo rilasciano, degli effetti sulla salute con relative misure di controllo, e delle normative riguardanti la sua regolamentazione



## Biossido di Azoto

DESCRIZIONE	FONTI
<p>Il biossido di azoto è un gas tossico di colore giallorosso, dall'odore forte e pungente; è un ossidante altamente reattivo e corrosivo, con grande potere irritante. Viene generato nei processi di combustione ad alta temperatura a partire dall'azoto e dall'ossigeno presenti in atmosfera.</p>	<p>In ambienti indoor le sorgenti sono costituite dai fornelli da cucina, dalle stufe, dagli impianti di riscaldamento con caldaie interne e dal fumo di tabacco ambientale. Una fonte outdoor è rappresentata dal traffico veicolare e dalla presenza di garage o parcheggi coperti, essendo l'NO<sub>2</sub> contenuto anche nei gas di scarico degli autoveicoli.</p>
NORMATIVA/STANDARD	
<p><b>RIFERIMENTO OUTDOOR:</b></p> <p>Il D.M. 02/04/02 n.60 ha fissato due valori limite per la protezione della salute umana:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· 200 µg/m<sup>3</sup> come media oraria da non superare più di 18 volte l'anno;</li> <li>· 40 µg/m<sup>3</sup> come media annuale.</li> </ul> <p>Entrambi entreranno in vigore gradualmente entro il 1/01/2010. I valori guida per l'esposizione al NO<sub>2</sub> riportati dall'OMS sono ("Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide", WHO, 2006):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· 200 µg/m<sup>3</sup> come media oraria;</li> <li>· 40 µg/m<sup>3</sup> come media annuale.</li> </ul> <p>L'EPA National Ambient Air Quality Standards indica 0,053 ppm (100 µg/m<sup>3</sup>) come limite della media annuale per il NO<sub>2</sub> nell'aria esterna.</p>	<p><b>RIFERIMENTO INDOOR:</b></p> <p>L'ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) propone per gli ambienti interni lo stesso valore guida indicato dall'U.S. National Ambient Air Quality Standards.</p>

EFFETTI SULLA SALUTE
Provoca disturbi alle vie respiratorie profonde e causano maggiore predisposizione alle infezioni soprattutto nei soggetti affetti da patologie polmonari.
MISURE DI CONTROLLO
Mantenere in perfetta efficienza le apparecchiature garantendo gli sfoghi verso l'esterno; ventilare i locali delle caldaie; accendere regolarmente la cappa di aspirazione durante la cottura dei cibi ed eliminare il fumo di sigaretta.

Tabella 2.4.

### Composti organici volatili

DESCRIZIONE	FONTI
I Composti Organici Volatili (VOCs) rappresentano un insieme di sostanze in forma liquida o di vapore. I composti più comuni sono gli idrocarburi alifatici e aromatici, i terpeni, gli idrocarburi clorurati, gli alcoli, gli esteri, i chetoni e le aldeidi (tra cui la formaldeide).	I VOCs provengono da una lunga serie di prodotti tra i quali troviamo: pitture, lacche, pesticidi, prodotti per la pulizia, materiali di costruzione, materiale per ufficio come adesivi, marcatori, stampanti, fotocopiatrici, ecc.
NORMATIVA/STANDARD	
Non ci sono valori limiti standard, ma la legislazione europea ed italiana mostrano un'attenzione crescente come dimostrato dalla Dir. 2004/42/CE del Parlamento europeo e del Consiglio relativa alla limitazione delle emissioni di composti organici volatili dovute all'uso di solventi organici in talune pitture e vernici e in taluni prodotti per carrozzeria e recante modifica della direttiva 1999/13/CE. La direttiva è stata recepita in Italia con il D.Lgs. n. 161 del 27/3/2006 (Attuazione della direttiva 2004/42/CE per la limitazione delle emissioni di composti organici volatili conseguenti all'uso di solventi in talune pitture e vernici, nonché in prodotti per la carrozzeria).	
EFFETTI SULLA SALUTE	
Gli effetti acuti associati all'esposizione ai VOC sono irritazione agli occhi, al naso e alla gola, mal di testa, nausea, stanchezza. Gli effetti cronici comprendono danni ai reni, al fegato e al sistema nervoso centrale e casi estremi tumore.	

MISURE DI CONTROLLO
Ridurre al minimo la fonte d'emissione. Aumentare la ventilazione quando si utilizzano prodotti che emettono VOCs. Fare attenzione a quanto riportato sulle etichette dei prodotti.

Tabella 2.5.

## Benzene

DESCRIZIONE	FONTI
Il benzene è un idrocarburo aromatico con un odore pungente e che evapora all'aria molto velocemente, come tutti i VOCs. E' una sostanza altamente infiammabile proveniente dalla combustione incompleta del carbone e del petrolio.	Le sue fonti provengono sia dall'esterno che da ambienti indoor. Negli ambienti confinati deriva dal fumo di sigaretta, dalle combustioni domestiche incomplete del carbone e del petrolio e dai vapori liberati da prodotti che lo contengono, come colle, vernici, cere per mobili, detergenti. L'inquinamento esterno è dovuto al traffico e alle emissioni dell'industria petrolifera, chimica e petrolchimica.
NORMATIVA/STANDARD	
<b>RIFERIMENTO OUTDOOR:</b>  Il D.M. 02/04/02 n.60 ha stabilito un valore limite di $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale, da raggiungere entro il 01/01/2010. Secondo l'OMS ("Air quality guidelines for Europe", WHO, 2000) le concentrazioni di benzene nell'aria associate al rischio per la vita di 1/10.000, 1/100.000 e 1/1.000.000 sono rispettivamente 17, 1.7 e $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .	<b>RIFERIMENTO INDOOR:</b>  L'ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers INC.) propone il valore di $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 8 ore.
EFFETTI SULLA SALUTE	
Livelli di concentrazione bassi possono causare vertigini, sonnolenza, aumento del battito cardiaco, tremori, confusione e perdita di coscienza. Concentrazioni prolungate nel tempo possono alterare la memoria e alcune capacità psichiche oltre a causare disturbi ed effetti irritanti sulla pelle e sulle mucose. E' considerato cancerogeno per l'uomo.	

<b>MISURE DI CONTROLLO</b>
Controllare l'immissione di benzene proveniente dall'esterno aerando gli ambienti nelle ore di minor traffico. Evitare il fumo di tabacco. Controllare le etichette dei solventi, detergenti e vernici utilizzate nei luoghi chiusi. Ventilare i locali durante e dopo le operazioni di verniciatura.

*Tabella 2.6.*

### 3 Il biossido di titanio

Il titanio venne scoperto nel 1791 in una valle della Cornovaglia (Menachan Valley) dal reverendo inglese William Gregor. Il parroco, un mineralogista dilettante istruito al sacerdozio a Bristol e Cambridge, analizzando la sabbia del fiume Herford nei pressi della sua parrocchia, estrasse per mezzo di un magnete una polvere nera (che oggi sappiamo essere l'ilmenite,  $\text{FeTiO}_3$ ), la quale venne trattata con acido cloridrico, eliminando il ferro ed ottenendo un residuo marrone rossastro; questo, a sua volta, fu disciolto in acido solforico concentrato, permettendo la produzione dell'ossido impuro di un nuovo elemento. Con un'ulteriore procedura, spesso utilizzata per ridurre un minerale a metallo (il minerale polverizzato viene fuso con carbone di legna in polvere), Gregor ottenne un nuovo elemento metallico di scarsa purezza. Il religioso propose di chiamare la polvere magnetica "Menaccanite" (dal nome della sua città, Menachan) oppure "Georgium" in onore del re d'Inghilterra. Nel 1795 il chimico tedesco Heinrich Klaproth, analizzando dei minerali provenienti dall'Ungheria, individuò lo stesso ossido studiato da Gregor, ora conosciuto come rutilo ( $\text{TiO}_2$ ); egli dimostrò che la "Menaccanite" ed il rutilo sono minerali composti da uno stesso elemento metallico, battezzato "*titanio*" ispirandosi ai Titani che, secondo la mitologia greca, erano i giganti, figli primogeniti della terra e del cielo, costretti a vivere nascosti sotto terra, tra le fiamme.

#### 3.1 Caratteristiche del biossido di titanio

Il titanio è il quarto elemento più presente sulla Terra, è il nono elemento più abbondante e costituisce lo 0,63 % della crosta terrestre. Il titanio si trova generalmente legato ad altri elementi ed è un componente importante di rocce ignee e sedimentarie. Allo stato metallico è stato invece trovato solo in alcune meteoriti.

In natura il biossido di titanio mostra uno spiccato polimorfismo, oltre alle quattro strutture polimorfe del  $\text{TiO}_2$  presenti in natura: *anatasio* (tetragonale), *brookite* (ortorombica), *rutilo* (tetragonale) e *TiO<sub>2</sub> B* (monoclino), è possibile ottenere altre due forme polimorfe, ad alta pressione, sintetizzati a partire dal rutilo: *TiO<sub>2</sub>(II)*, che

presenta la stessa struttura del  $\text{PbO}_2$ , e  $\text{TiO}_2(H)$ , con la struttura dell'hollandite. Analizzando le strutture in termini di ottaedri  $(\text{TiO}_2)^{6-}$ , possiamo rappresentare le fasi di rutilo, anatasio e brookite nel seguente modo:

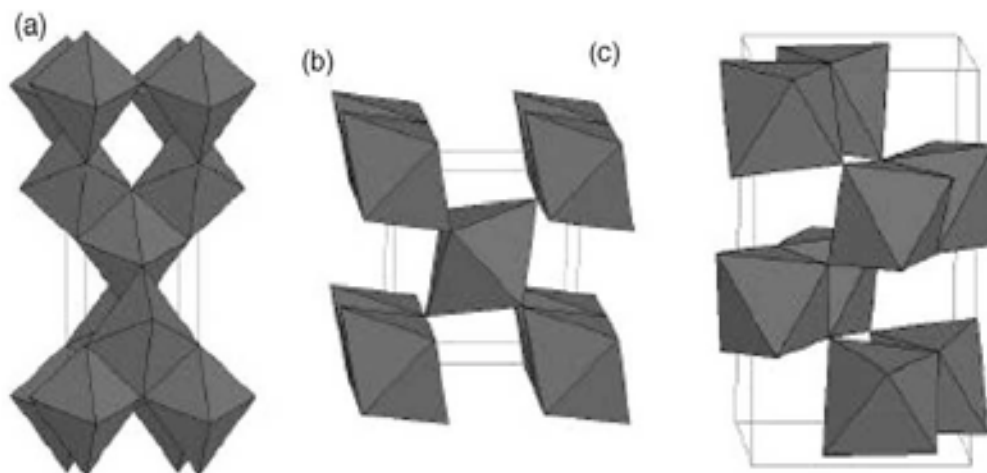


Fig. 3.1 Strutture di anatasio(a), rutilo(b), brookite (c)

POLIMORFO	DIMENSIONI CELLA ELEMENTARE			STRUTTURA
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
RUTILO	4.587	4.587	2.953	Tetragonale; $a = b \neq c$
ANATASIO	3.782	3.782	9.502	Tetragonale; $a = b \neq c$
BROOKITE	5.436	9.166	5.135	Ortorombica; $a \neq b \neq c$

Tab. 3.1. Dimensioni e struttura della cella elementare di rutilo, anatasio e brookite

Le tre strutture differiscono l'una dall'altra a causa della distorsione del reticolo e delle posizioni che assumono nello spazio gli ottaedri, costituiti da un catione centrale  $\text{Ti}^{4+}$  circondato da sei anioni  $\text{O}^{2-}$ <sup>[11]</sup>. L'anatasio presenta connessioni vertice-vertice tra ottaedri, il rutilo spigolo-spigolo, mentre la brookite presenta connessioni miste, ovvero vertice-vertice e spigolo-spigolo. In figura 3.2, è mostrata la struttura delle celle unitarie dei cristalli del rutilo e dell'anatasio.

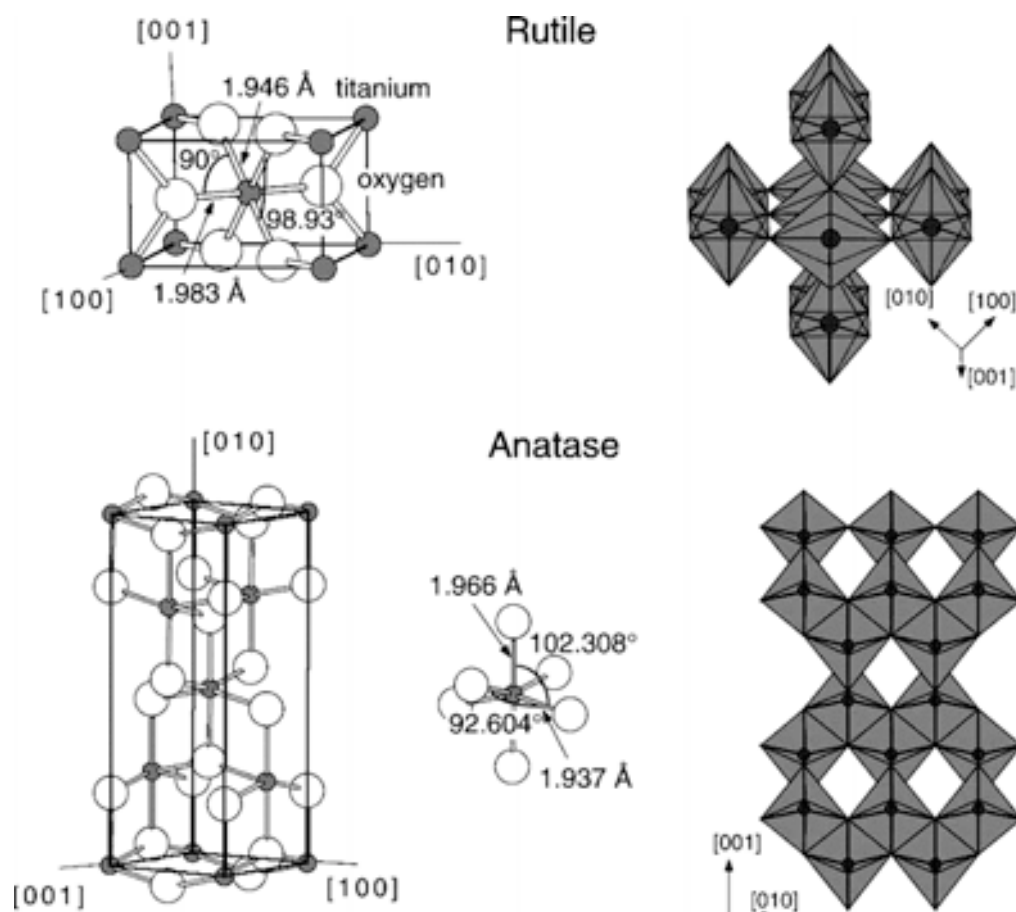


Fig. 3.2 Struttura cristallina del rutilo e dell'anatasio <sup>[16]</sup>

Focalizzandosi sulle strutture di rutilo e anatasio, si nota che la prima presenta una leggera distorsione ortorombica, mentre la seconda un reticolo maggiormente distorto, con distanze interatomiche Ti-Ti maggiori e Ti-O minori, rispetto al rutilo. Nel reticolo ogni ottaedro è in contatto, attraverso gli spigoli, con altri dieci ottaedri, mentre ogni ottaedro dell'anatasio, attraverso i vertici, è in contatto con altri otto ottaedri. Queste caratteristiche dei reticoli determinano valori diversi di densità ( $4.2 \text{ g/cc}$  per il rutilo e  $3.9 \text{ g/cc}$  per l'anatasio) e quindi, differenti strutture elettroniche e differente attività fotocatalitica. Dati calorimetrici uniti a calcoli termodinamici hanno portato alla conclusione che il rutilo sia la fase più stabile, l'anatasio invece è una fase metastabile, molto più attiva come fotocatalizzatore, che presenta quindi un maggior interesse tecnologico. L'entalpia di trasformazione anatasio - rutilo risulta essere compresa tra i valori di  $-1.3$  e  $-6 \text{ kJ/mol}$  e viene fortemente influenzata dalla pressione, dalle dimensioni delle particelle, dai difetti superficiali e massivi<sup>[11]</sup>. A temperatura ambiente l'entalpia di trasformazione anatasio - rutilo risulta trascurabile, data l'estrema lentezza con la quale avviene la transizione, rendendo la fase anatasio cineticamente stabile. In natura, però, si possono presentare sistemi metastabili

polimorfici a causa della piccola differenza nell'energia libera di Gibbs (4-20 KJ/mol) tra le strutture di rutilo, anatasio e brookite. Nella tabella 3.2 sono riportate alcune proprietà fisiche e meccaniche del biossido di titanio.

	Rutilo	Anatasio	Brookite
Struttura cristallina	Tetragonale	Tetragonale	Ortorombico
Densità (Kg/m <sup>3</sup> )	4240	3830	4170
Indice di rifrazione ( $\eta_g$ )	2,9467	2,5688	2,809
<b>Biossido di titanio</b>			
Modulo di rottura (MPa)	140		
Resistenza a compressione (MPa)	680		
Modulo di Poisson	0,27		
Tenacità (MPa·m <sup>-1/2</sup> )	3,2		
Modulo di taglio (GPa)	90		
Modulo di elasticità (GPa)	230		
Resistività a 25 °C (Ω·cm)	10 <sup>12</sup>		
Resistività a 700 °C (Ω·cm)	2,5·10 <sup>4</sup>		
Costante dielettrica a 1MHz	85		
Resistenza dielettrica (kV·m <sup>-1</sup> )	4		
Espansione termica a RT-1000°C	9·10 <sup>-6</sup>		
Conduttività termica (W·m·K <sup>-1</sup> )	11,7		

Tab. 3.2 Proprietà del biossido di titanio

Una proprietà rilevante del biossido di titanio è la sua tendenza a ridursi, con creazione di centri colorati che portano il sistema ad assumere una colorazione blu anche intensa. Il biossido di titanio partecipa inoltre a processi fotochimici di superficie, degradando composti organici e inorganici in soluzione o in fase gassosa, oppure generando superfici con spiccate proprietà idrofile. Sia l'anatasio che il rutilo sono dei semiconduttori: la banda di valenza piena, derivante dagli orbitali 2p dell'ossigeno è



separata dalla banda di conduzione vuota, derivante dagli orbitali 3d del Ti; la differenza di energia EBG (Energia del bandgap) tra le due bande è di 3,03 per il rutilo e di 3,18 eV per l'anatasio. La loro diversa attività fotocatalitica sembra derivare dal diverso numero di ottaedri di  $\text{TiO}_6^{2-}$  presenti nella cella elementare della struttura tetragonale dell'anatasio<sup>[11]</sup> rispetto a quelli presenti nel rutilo<sup>[11]</sup>: ciò provoca nel rutilo una maggiore velocità di ricombinazione degli elettroni e delle lacune fotogenerate a causa della sua minor capacità di adsorbire ossigeno molecolare sulla superficie. L'anatasio presenta perciò una maggior reattività e per questo è comunemente usato nella fotocatalisi con temperature non superiori a 700° C<sup>[12]</sup>.

## 3.2 La fotocatalisi

La fotocatalisi è il fenomeno naturale in cui una sostanza, detta fotocatalizzatore, attraverso l'azione della luce (naturale o artificiale) modifica la velocità di una reazione chimica. Nella fotocatalisi, in presenza di aria e luce, si attiva un processo ossidativo che porta alla decomposizione delle sostanze organiche ed inorganiche che entrano a contatto con la superficie del fotocatalizzatore<sup>[13]</sup>. Non vi è dubbio che la fotocatalisi vada assumendo un ruolo sempre più importante nella gestione delle attività legate alle scienze dell'ambiente. Il bisogno di un ambiente più pulito e di una migliore qualità della vita incoraggiano un uso ecocompatibile della luce e del sole ed in questo contesto la fotochimica, applicata ai materiali da costruzione, potrebbe trasformarsi in una soluzione molto interessante tanto da diventare parte integrante della strategia mirante a ridurre l'inquinamento ambientale<sup>[14]</sup>. Negli ultimi anni l'interesse scientifico e tecnico per le applicazioni del biossido di titanio nella fotocatalisi è cresciuto esponenzialmente. Più di duecento studi all'anno sono pubblicati nel solo settore del trattamento di aria e acqua. L'interesse ecologico per la fotocatalisi deriva anche dal fatto che essa imita la fotosintesi clorofilliana nel trasformare le sostanze ritenute dannose per l'uomo; il processo chimico che sta alla sua base è in pratica un'ossidazione che si avvia grazie all'azione combinata della luce (solare o artificiale) e dell'aria. Questi due elementi, a contatto con le superfici, favoriscono l'attivazione della reazione di foto-ossidazione e la conseguente decomposizione delle sostanze organiche ed inorganiche, dei microbi, degli ossidi di azoto, degli aromatici policondensati, ecc..

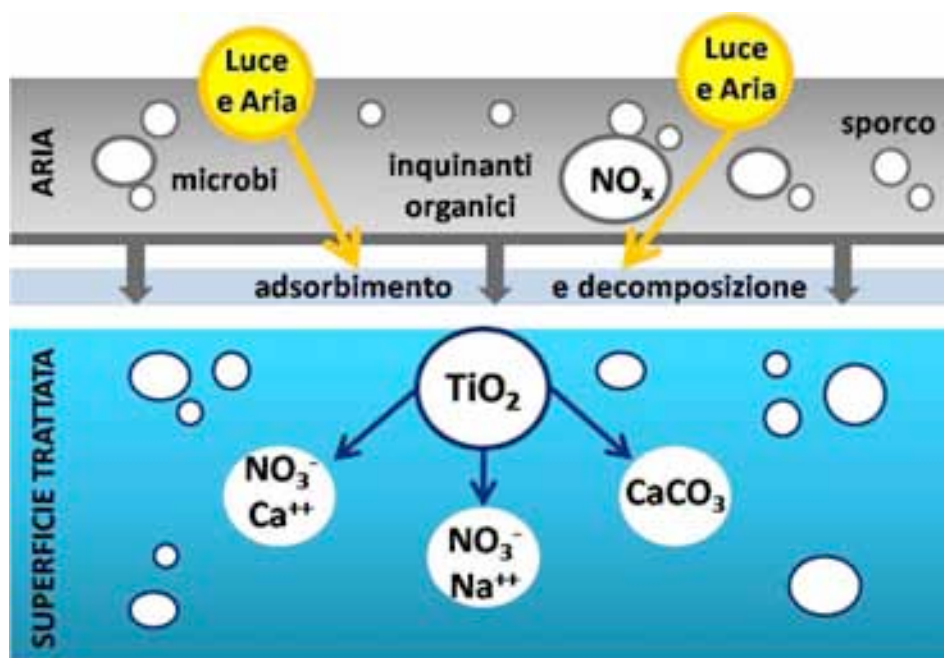


Fig. 3.3. Rimozione fotocatalitica di ossidi di azoto, microbi e sporco per mezzo di una superficie trattata con  $\text{TiO}_2$

### 3.3 Il biossido di titanio come foto catalizzatore

Il biossido di titanio è un fotocatalizzatore attivabile mediante una radiazione elettromagnetica di opportuna lunghezza d'onda; questo, influenzando sulla velocità di una reazione chimica, ne diminuisce l'energia di attivazione, rendendo il processo termodinamicamente più favorito. Dal punto di vista dei materiali, questo materiale può essere considerato un sistema eterogeneo<sup>[13-14]</sup> formato da un insieme di particelle in stretto contatto con il mezzo di reazione, gassoso o liquido. Le reazioni di ossidazione e le trasformazioni molecolari foto-indotte avvengono quindi sulla superficie del biossido di titanio, in una serie di processi a catena con trasferimento di elettroni ed energia.

### 3.3.1 Il meccanismo della fotocatalisi nel $\text{TiO}_2$

I materiali semiconduttori fotocatalizzatori si basano sui seguenti modi di azione:

- Foto-mineralizzazione
- Foto-sterilizzazione
- Super idrofilia fotoindotta<sup>[15]</sup>

Un sistema eterogeneo fotocatalitico è costituito da particelle di semiconduttore (fotocatalizzatore) messe a contatto con un mezzo liquido o gassoso. Dall'esposizione del catalizzatore alla luce si vengono a formare degli stati eccitati capaci di generare reazioni a catena di ossido-riduzione o trasformazioni molecolari.

A seconda dell'eccitazione iniziale del fotocatalizzatore si possono distinguere due classi di processi:

- Fotoreazione catalizzata: la fotoeccitazione avviene sulle molecole adsorbite che vanno ad interagire con il substrato del catalizzatore
- Fotoreazione sensibilizzata: la fotoeccitazione avviene nel substrato del catalizzatore, dopo di che il fotocatalizzatore eccitato trasferisce energia o elettroni alle molecole.

I semiconduttori sono materiali in cui la conducibilità elettrica è compresa tra quella dei metalli, buoni conduttori, e quella degli isolanti, cattivi conduttori.

L'eccitazione degli elettroni può avvenire fornendo al sistema energia termica oppure elettromagnetica (luce), ed è fortemente influenzata dall'introduzione di livelli energetici per mezzo di drogaggi.

Nel diagramma delle bande di energia dei semiconduttori, gli elettroni di valenza, relativi al legame covalente del cristallo, occupano i livelli energetici nella banda di valenza (con energia più bassa). Al di sopra della banda di valenza c'è un intervallo di energia proibito che separa una banda di conduzione quasi vuota. Quando un elettrone è eccitato fino alla banda di conduzione, si creano due portatori di carica: un elettrone di carica negativa ( $e^-$ ) e una lacuna di carica positiva ( $h^+$ ). La differenza di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione viene anche chiamata *band gap* ( $E_{BG}$ ) e

corrisponde all'energia minima necessaria per rendere il materiale conduttore<sup>[99-104]</sup>. In figura 3.4 si riporta una rappresentazione schematica della banda di valenza separata dalla banda di conduzione dal band gap.

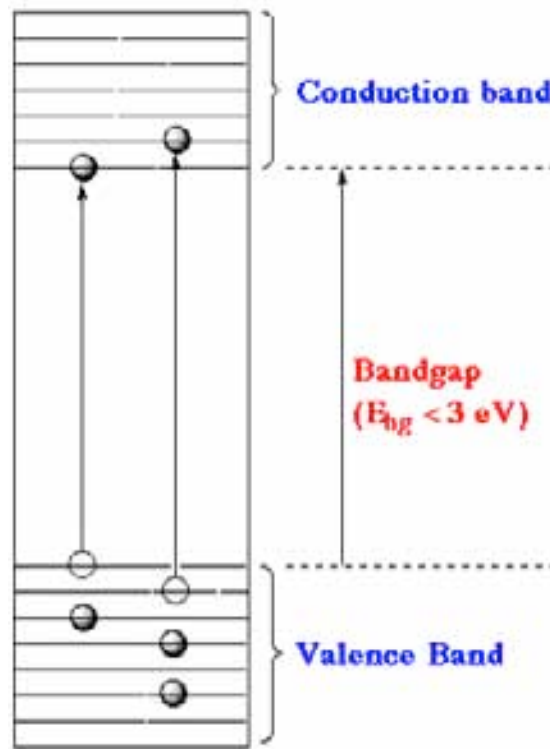


Fig.3.4. Livelli energetici di un semiconduttore

Come già accennato, tramite energia termica, se  $E_{BG} < 0,5$  eV per il  $\text{TiO}_2$ , si può promuovere un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Lo stesso effetto si può ottenere per assorbimento di un fotone della luce (fotoeccitazione), purché sia verificata la condizione:

$$h\nu \geq E_{bg}$$

dove:

$h$  è la costante di Plank ( $6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )

$\nu$  è la frequenza dei fotoni incidenti

Tramite il “drogaggio” del semiconduttore si introduce tra la banda di valenza e la banda di conduzione un nuovo livello di energia. Esistono due tipi di drogaggio, il tipo

“n” e il tipo “p”. Nel primo caso si forma un nuovo livello donatore vicino alla banda di conduzione, mentre nel secondo caso si forma un livello accettore di elettroni vicino alla banda di valenza.

Solitamente per il drogaggio di tipo “n” si utilizzano elementi del gruppo 5A (Sb, P e As), mentre per quelli di tipo p si utilizzano elementi del gruppo 3A (B, Al e Ga)

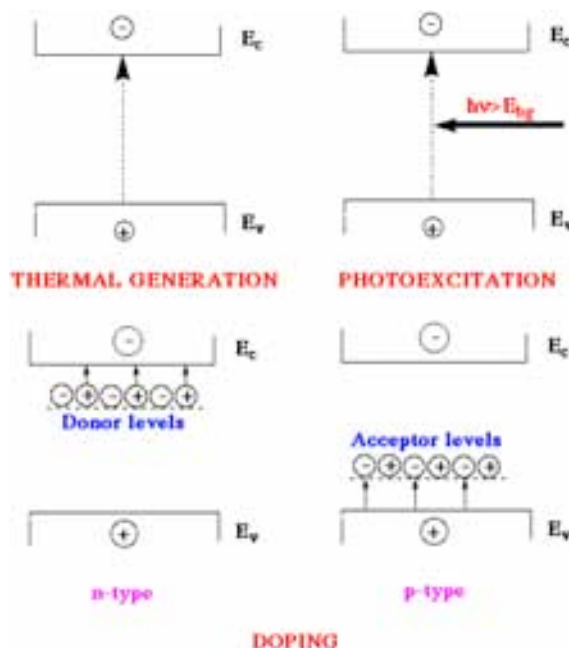


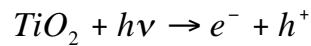
Fig. 3.5 I tre meccanismi di generazione dei portatori di carica

Nonostante la grande varietà di semiconduttori, soltanto alcuni possono essere presi in considerazione per la loro fotoattività. Un semiconduttore fotocatalitico ideale dovrebbe essere:

- chimicamente inerte
- biologicamente inerte
- facile da produrre
- facile da utilizzare
- attivabile per mezzo di radiazione elettromagnetica in un dato range spettrale
- economico.

Il biossido di titanio nella sua forma anatasio soddisfa tutte le condizioni sebbene solo il 5% della radiazione visibile, la porzione dei raggi UV-A, riesce ad attivarlo. Esso è dunque ampiamente utilizzato nei processi che fanno uso di reazioni foto catalitiche.

La promozione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione può avvenire quindi per mezzo dell'assorbimento di un fotone, sempre se viene rispettata la condizione:  $E_{BG} \leq h\nu$ , con la formazione di una coppia elettrone-lacuna. Possiamo rappresentare la reazione fotosensibile del  $TiO_2$  nel seguente modo:



Dove  $e^-$  e  $h^+$  rappresentano la coppia elettrone-lacuna generata.

Affinché gli elettroni dello stato di valenza (livello più basso di energia) si eccitino e passino al livello di conduzione (livello energetico più alto), è necessario che i fotoni incidenti abbiano un'energia superiore al band gap  $E_{BG}$ , pari a 3,2 eV per l'anatasio.

Ricordando che, per la luce, l'energia è legata alla frequenza  $\nu$  del fotone, che è data dal rapporto tra la velocità della luce  $c$  (circa  $3 \cdot 10^8$  m/s) e la lunghezza d'onda  $\lambda$ , per mezzo della costante di Planck<sup>[17]</sup>:

$$E_{eV} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

si ricava che:

$$\lambda = h \frac{c}{E_{eV}}$$

Sapendo quindi che per il  $TiO_2$ ,

$E_{eV}$  è  $E_{BG}$  pari a 3,2 eV, ossia  $3,2 \times 1,6 \times 10^{-19} = 5,12 \times 10^{-19}$  J, si ottiene che

$$\lambda = 6,62 \times 10^{-34} \frac{3,00 \times 10^8}{5,12 \times 10^{-19}} = 3,8789 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Con questo valore si può affermare che, per l'attivazione  $\text{TiO}_2$ , è richiesta una radiazione con lunghezza d'onda inferiore a 388 nm, cioè una radiazione ultravioletta UV-A. (figure 3.6 e 3.7).

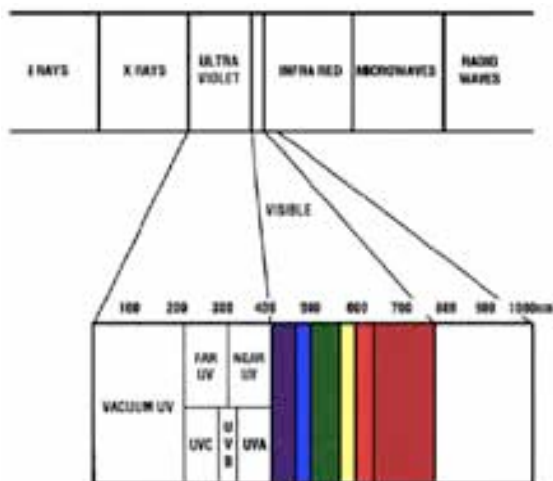


Fig. 3.6 Spettro completo delle onde elettromagnetiche, con distinzione dell'UV

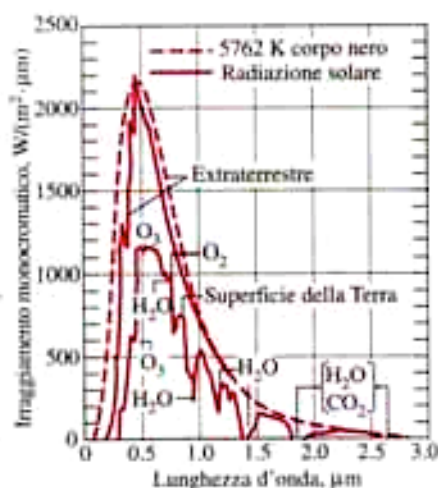
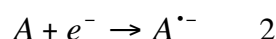
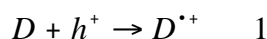


Fig. 3.7 Spettro della radiazione solare appena fuori dell'atmosfera e sulla superficie della Terra in un giorno tipico e confronto con la radiazione di un corpo nero a 5762 K.

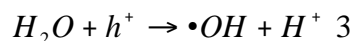
Una volta generati, in assenza di fenomeni di ricombinazione, la lacuna e l'elettrone possono migrare alla superficie del fotocatalizzatore in vari modi e quindi reagire con le specie adsorbite in superficie.

Per esempio, quando la molecola che entra in contatto superficialmente con il semiconduttore è donatore ( $D$ ) di elettroni (ad esempio: etanolo, metanolo), questa può reagire con la lacuna fotogenerata presente, ossidandosi a  $D^+$  [11].

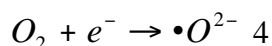
Se invece sulla superficie del semiconduttore si deposita una molecola accettore di elettroni ( $A$ ) (come ossigeno o perossido di idrogeno), allora gli elettroni nella banda di conduzione del fotocatalizzatore possono reagire con tale specie riducendola ad  $A^-$  [11-12].



Una caratteristica del  $\text{TiO}_2$  è il forte potere ossidante delle lacune fotogenerate  $h^+$ , che possono reagire con l'acqua adsorbita in superficie, con la formazione di un radicale ossidrilico altamente reattivo  $(\bullet\text{OH})^{[11]}$ . I radicali ossidrilici e le lacune fotogenerate riescono ad ossidare la maggior parte dei contaminanti organici.



L'ossigeno agisce da accettore di elettroni portando alla formazione dello ione super-ossido<sup>[85]</sup>. Anche lo ione super-ossido è fortemente reattivo, risultando in grado di ossidare le molecole organiche.



Occorre però tenere presente il fenomeno di ricombinazione tra le lacune e gli elettroni fotogenerati, con il conseguente rilascio di calore: in questo caso, il semiconduttore perde le sue caratteristiche di fotoattività. La ricombinazione lacuna-elettrone può avvenire all'interno del volume del semiconduttore oppure sulla superficie dello stesso (figura 3.8).

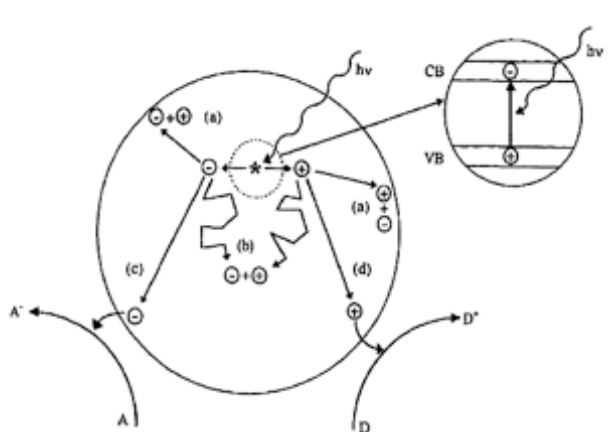
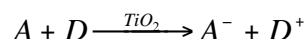


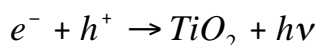
Fig. 3.8 Fotoeccitazione schematica in un solido semiconduttore ed eventi di diseccitazione<sup>[17]</sup>.



Complessivamente le reazioni di riduzione/ossidazione possono essere così riassunte:



in competizione con la reazione di ricombinazione elettrone-lacuna:



Al fine di ritardare la ricombinazione, e quindi massimizzare il rendimento del processo di trasferimento di carica alla superficie del catalizzatore, si deve intrappolare la coppia elettrone-lacuna fotogenerata, aumentandone così il tempo di vita.

In generale in un catalizzatore saranno presenti difetti ed irregolarità sia superficiali sia di bulk che possiederanno livelli energetici leggermente inferiori alla banda di conduzione o leggermente superiori alla banda di valenza, funzionanti da vere e proprie trappole per gli elettroni o per le lacune foto generate.

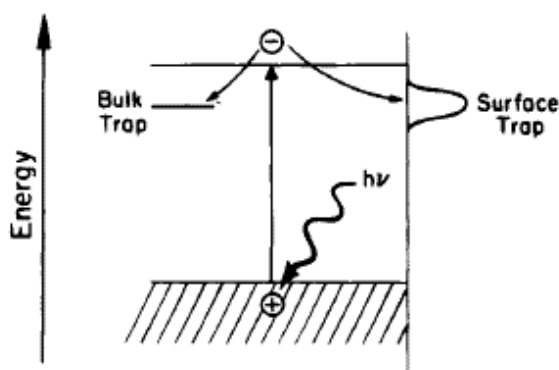


Fig. 3.9 Surface and bulk electron carrier trapping <sup>[18]</sup>

I livelli energetici delle trappole nel bulk e in superficie si posizionano all'interno del band gap del semiconduttore (Fig. 3.9). I portatori di carica che vengono intrappolati in questo stato energetico sono localizzati in un particolare sito (il difetto o l'irregolarità) sulla superficie o nel bulk del  $TiO_2$ .

La probabilità e la velocità del processo di trasferimento di carica per gli elettroni e le lacune fotoindotte verso le specie adsorbite in superficie è governata dalle rispettive posizioni della banda di valenza e di conduzione del semiconduttore e dai livelli di potenziale di riduzione delle specie in contatto. Dal punto di vista termodinamico, il potenziale delle specie che funzionano da accettori, deve essere al di sotto di quello

della banda di conduzione del biossido di titanio, mentre per quelle specie che funzionano da donatori, il loro potenziale deve essere al di sopra della banda di valenza del semiconduttore (figura 3.10).

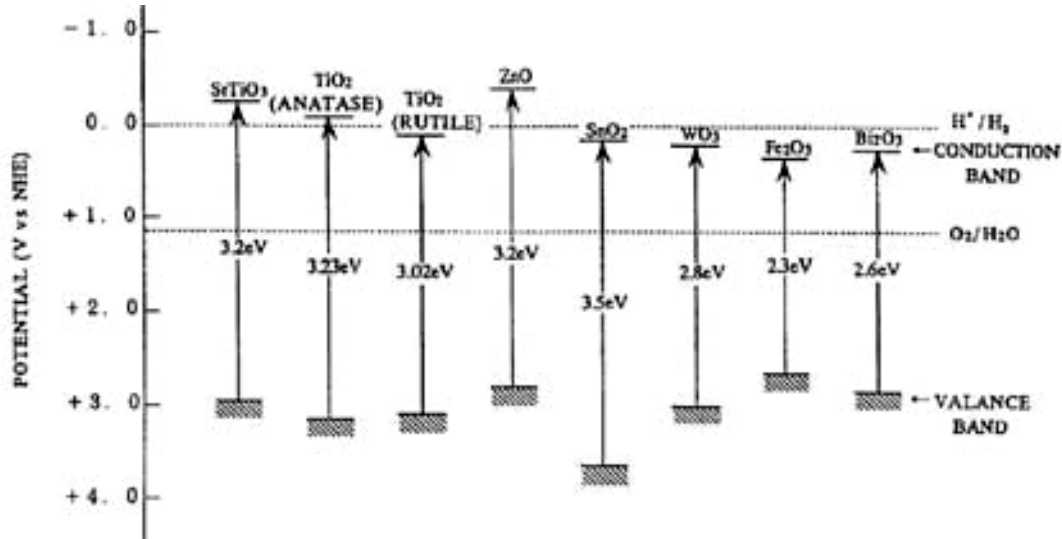


Fig. 3.10. Posizione delle bande di valenza e di conduzione di diversi ossidi semiconduttori<sup>[18]</sup>.

L'efficienza del processo fotocatalitico è misurata in termini di rendimento quantico, cioè come numero di eventi che si verificano per fotone assorbito. Poiché non è facile avere una misura della radiazione assorbita in un sistema eterogeneo, a causa del fenomeno della diffusione della luce che avviene sulla superficie del semiconduttore, si considera che venga assorbita completamente tutta la radiazione luminosa, mentre l'efficienza viene valutata come rendimento quantico apparente. Se dalla reazione fotocatalitica si formano diversi prodotti, si misura in genere il rendimento di un particolare prodotto. Per un sistema ideale il rendimento quantico è<sup>[15]</sup>:

$$\phi \approx \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_{CR}}$$

cioè proporzionale al processo di trasferimento della carica ( $K_{CT}$ ) e inversamente proporzionale alla somma tra velocità di trasferimento della carica e della velocità di ricombinazione di elettrone e lacune ( $K_{CR}$ ) sia nel volume che in superficie. Per incrementare l'efficienza del sistema fotocatalitico si modifica superficialmente il semiconduttore mediante l'aggiunta di metalli droganti o combinandola con altri

semiconduttori. I principali fattori che influenzano la cinetica delle reazioni fotocatalitiche sono:

- la massa del catalizzatore,
- la lunghezza d'onda della radiazione incidente,
- la temperatura di esercizio,
- il flusso radiante o irradianza.

La velocità della reazione ( $r$ ) è direttamente proporzionale alla massa ( $m$ ) del catalizzatore (figura 3.11). Superato un certo valore di  $m$ , si nota che  $r$  diviene costante, perciò indipendente da  $m$ . Il limite della velocità della reazione corrisponde al punto in cui tutte le superfici del semiconduttore  $\text{TiO}_2$  sono completamente esposte alla radiazione UV. Ciò dipende dal fatto che una quantità in eccesso di fotocatalizzatore crea un effetto di schermo ad alcune parti di esso, nascondendo perciò una parte del materiale fotosensibile. Ne deriva la necessità di scegliere la massa ottimale di fotocatalizzatore per assicurare l'assorbimento totale dei fotoni incidenti.

Per quanto riguarda l'influenza della lunghezza d'onda sulla velocità della reazione (figura 3.12), conformemente alle considerazioni teoriche precedentemente esposte riguardo all'energia del band gap, si osserva che la velocità tende a zero per  $\lambda > 400$  nm.

Inoltre per essere effettivamente in regime fotocatalico eterogeneo, i reagenti non devono assorbire la radiazione incidente.

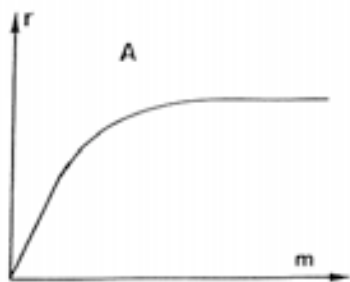


Fig. 3.11 Andamento della velocità di reazione in funzione della massa del catalizzatore (A) <sup>[12]</sup>

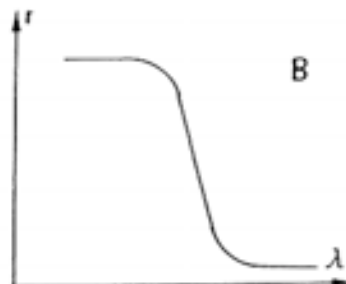


Fig. 3.12 Andamento della velocità di reazione in funzione della lunghezza d'onda (B) <sup>[13]</sup>

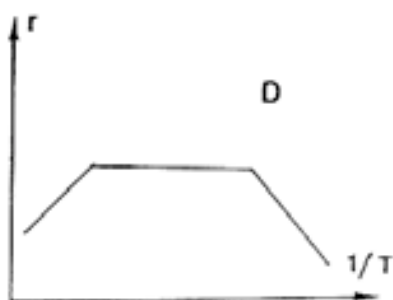


Fig. 3.13 Andamento della velocità di reazione in funzione della temperatura (D) <sup>[12]</sup>

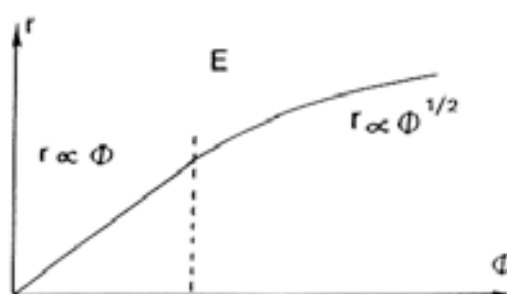
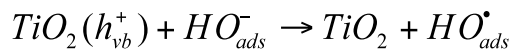
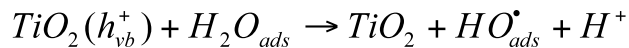


Fig. 3.14 Andamento della velocità di reazione in funzione del flusso radiante (E) <sup>[13]</sup>

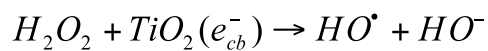
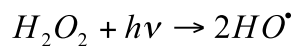
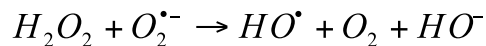
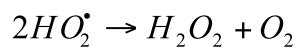
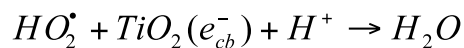
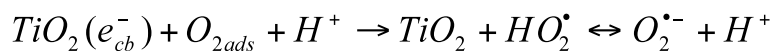
Dalla figura 3.13, dove è rappresentato l'andamento della velocità della reazione in funzione della temperatura, si osserva che il sistema fotocatalitico è attivato mediante fotoni incidenti, e che quindi non essendo richiesto nessun tipo di riscaldamento può fotoattivarsi anche a temperatura ambiente. Il campo di utilizzo ottimale del semiconduttore fotosensibile ricade in un intervallo che va dai 20 agli 80 °C (tratto orizzontale del grafico).

La proporzionalità di  $r$  (velocità di reazione) rispetto a  $f$  (flusso radiante o irradianza, cioè potenza per unità di superficie) dimostra la natura fotoindotta dell'attivazione del  $\text{TiO}_2$  (figura 3.14). Al di sopra di determinati valori,  $r$  diviene proporzionale a  $f^{1/2}$ . In questo caso la velocità di formazione elettrone-lacuna diviene maggiore della velocità di fotocatalisi, favorendo la ricombinazione dei portatori di carica<sup>[13]</sup>. Perciò sarà necessario lavorare nel range in cui  $r$  è proporzionale a  $f$ .

Il processo fotocatalitico può essere rappresentato dal complesso di reazioni di seguito riassunto<sup>[49]</sup>:



In genere la specie che fa da accettore di elettroni (A) è costituita da molecole di ossigeno che sono trasformate in radicali anionici chiamati ioni superossido  $O_2^{\bullet-}$  e che portano ad un'ulteriore formazione di radicali  $HO^\bullet$ :



Il processo di ossidazione può avvenire direttamente per mezzo delle lacune o mediante i radicali  $HO^\bullet$ , sia in forma libera che adsorbita. Il percorso di ossidazione porta in molti casi alla completa mineralizzazione delle sostanze organiche per ottenere come prodotti finali  $CO_2$  e  $H_2O$ .

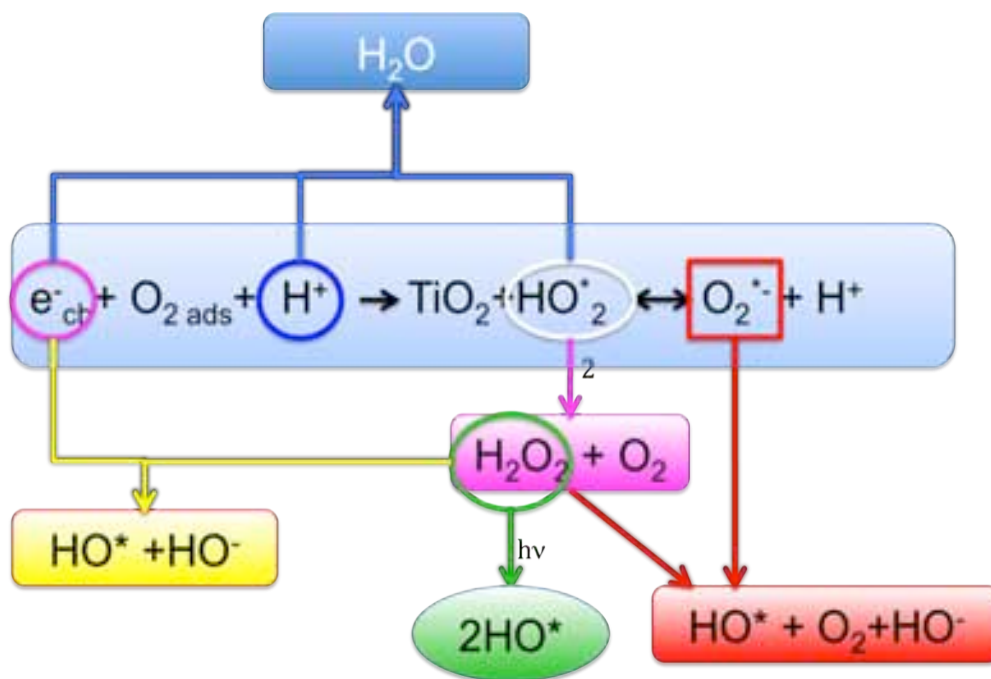


Fig.3.15. Interconnessione delle reazioni fotocatalitiche ossidative

Esistono due processi critici in grado di determinare l'efficienza totale del trasferimento di carica. Uno è la competizione tra la ricombinazione e l'intrappolamento dei portatori di carica (nell'ordine dei pico e dei nanosecondi), l'altro è la competizione tra la ricombinazione dei portatori di carica intrappolati e il trasferimento di carica all'interfaccia (nell'ordine dei micro e millisecondi), immediatamente seguente il primo. L'efficienza fotocatalitica migliora con l'incremento del tempo di vita dei portatori di carica e/o della velocità di trasferimento degli elettroni all'interfaccia. Questi ultimi parametri dipendono dal metodo di preparazione dei campioni, che determina differenti morfologie di superficie e strutture cristalline. Un altro modo per incrementare significativamente la velocità e l'efficienza fotodegradativa di sostanze organiche è l'aggiunta di ossigeno, o di sostanze organiche ossidanti. L'effetto dell'ossigeno molecolare è quello di evitare la ricombinazione dei portatori di carica: la banda di conduzione del  $TiO_2$  è isoenergetica con il potenziale di riduzione dell'ossigeno in solvente inerte; l'ossigeno adsorbito

sulla superficie agisce da trappola per gli elettroni fotogenerati nella banda di conduzione in molte reazioni di fotocatalisi eterogenea. La concentrazione dell'ossigeno ha un profondo effetto sulla velocità di decontaminazione nell'ambiente; l'attività fotocatalitica viene quasi completamente soppressa in assenza di ossigeno<sup>[50]</sup>. In questo modo è possibile spiegare come il rutilo possieda una fotoattività inferiore rispetto all'anatasio, nonostante che entrambe le forme di TiO<sub>2</sub> siano termodinamicamente capaci di ridurre le molecole di ossigeno O<sub>2</sub>. Infatti, il rutilo ha una maggiore velocità di ricombinazione di elettroni e lacune, conseguenza della minore capacità di adsorbire ossigeno molecolare.

Come già accennato, la buca nella banda di valenza è capace di ossidare sia le specie organiche adsorbite per formare radicali organici, sia l'acqua o gli ioni idrossido per formare radicali idrossilici. In genere i substrati organici non vanno incontro ad un diretto trasferimento di  $h^+$ ; piuttosto sono i radicali  $HO^\bullet$  adsorbiti sulla superficie del catalizzatore i responsabili primari della loro distruzione. Oltre a questi radicali è importante la presenza di ossigeno, il cui principale effetto è quello di agire come trappola per gli elettroni  $e^-$ , portando alla generazione di radicali  $O_2^\bullet$ , prevenendo la ricombinazione di  $h^+$  ed  $e^-$ , fattore principale della lentezza dei processi di degradazione.

Dal punto di vista cinetico, si può rappresentare il meccanismo di fotodegradazione nel modo seguente:

- *Generazione dei portatori di carica*



- *Cessazione dei portatori di carica*



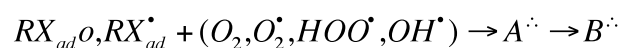
- *Ricombinazione dei portatori di carica*



- *Trasferimento di carica con ossigeno*



- *Fotodegradazione sostanze organiche*



A= intermedi perossidici o idrossilici

B= prodotti di degradazione o di mineralizzazione ( $CO_2, H_2O$ ).

Lo ione superossido  $O_2^{\bullet-}$  formato rappresenta un efficace agente di ossidazione in grado di attaccare substrati neutri, radicali adsorbiti in superficie e/o ioni radicali.

Gli stadi che controllano la cinetica del processo sono quelli in cui si ha il trasferimento di carica dalla superficie del fotocatalizzatore all'ossigeno o ai substrati organici. Per massimizzare la velocità è necessario, quindi, che il fotocatalizzatore abbia un'elevata area superficiale per l'adsorbimento delle molecole in superficie. Le particelle nanometriche, essendo caratterizzate da un'elevata area superficiale e quindi da numerosi siti attivi per il trasferimento di carica, garantiscono tale proprietà; tuttavia la loro rimozione da sistemi fluidi è molto difficoltosa e soprattutto onerosa.



Per evitare questo inconveniente è possibile procedere per due strade:

- deposizione di film sottili di biossido di titanio su opportuni substrati;
- dispersione dei nanocristalli in un mezzo inorganico in modo che la maggior parte della loro superficie sia accessibile alle altre molecole.

### 3.4 Applicazioni della fotocatalisi

Nel corso degli ultimi vent'anni numerose ricerche si sono interessate delle possibili applicazioni della tecnologia fotocatalitica, includendo in essa lo sviluppo di film di  $\text{TiO}_2$ <sup>[13,14,20,21]</sup>, la realizzazione di fotoreattori per la purificazione delle acque e dell'aria<sup>[22]</sup> e di superfici auto sterilizzanti<sup>[23, 24]</sup>.

Fra le più importanti applicazioni si possono comunque annoverare la purificazione dei reflui gassosi ed acquosi, il trattamento di aria in ambienti indoor, applicazioni aerospaziali, produzione di "smart materials" ed elementi architettonici con proprietà autopulenti ed autosterilizzanti.

Il grande vantaggio dei metodi fotocatalitici nell'abbattimento degli inquinanti, rispetto a molte altre tecniche di depurazione, è legato, alla totale e completa mineralizzazione dell'inquinante in condizioni di reazione blande. Gli altri metodi convenzionali di purificazione delle acque e dei sistemi gassosi da composti inquinanti non biodegradabili, prevedono l'utilizzo di sostanze chimiche talvolta poco ecocompatibili, pericolose, oppure coinvolgono processi di trasferimento di fase dell'inquinante, come per esempio nell'adsorbimento su carboni attivi. Interessanti sono gli studi fatti su polveri di biossido di titanio in vernici fotocatalitiche impiegate in ambiente urbano, su pavimentazioni stradali ed edifici come nel caso dei TX Active® Photocatalytic Cements della azienda Italcementi.

Altra importante applicazione del biossido di titanio è quella che sfrutta le sue proprietà di idrofilia per la realizzazione di superfici autopulenti, come esterni di edifici, vetrate, parabrezza, ecc. In campo medicale il  $\text{TiO}_2$  è risultato particolarmente efficiente nella inibizione dei batteri e virus, mentre è promettente il suo uso nelle terapie antitumorali attraverso iniezioni di soluzioni colloidali di  $\text{TiO}_2$  nella massa

tumorale seguite da irraggiamento UV, che possono rallentare o addirittura arrestare la metastasi.

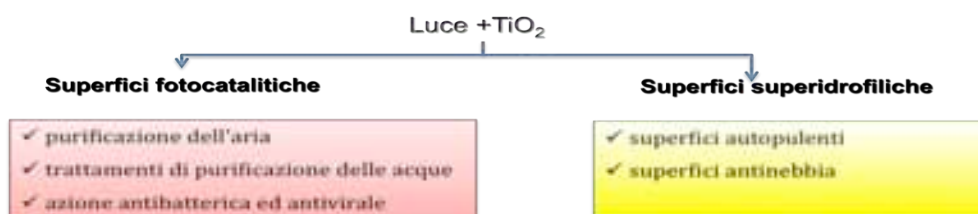


Fig. 3.16 Principali applicazioni della attività fotocatalitica del  $\text{TiO}_2$ .

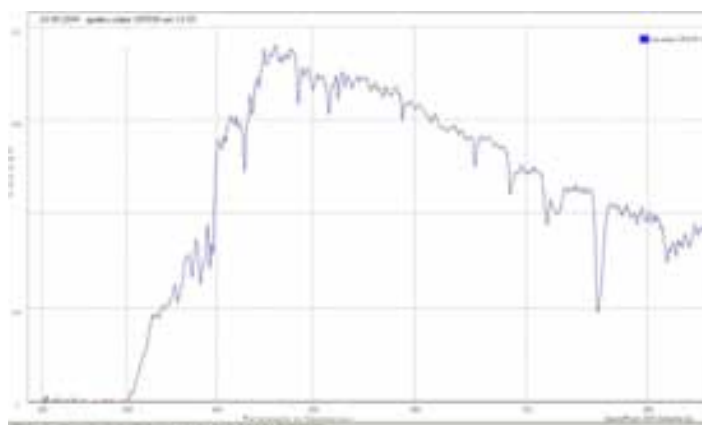


Fig. 3.17. Lo spettro solare in una giornata di sole (località: Sovigliana, Firenze). La regione che attiva le reazioni foto catalitiche sulla superficie dei cristalli di anatasio è quella compresa tra 300 e 400 nm.

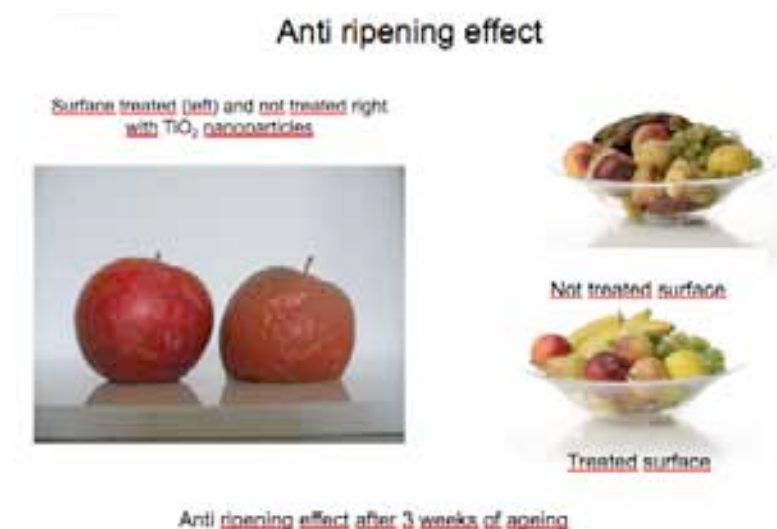


Fig. 3.18. “Anti ripening effect”, il biossido di titanio nanometrico è stato applicato su una superficie plastica (immagine a sinistra) e direttamente su della frutta come spray di una sospensione nanometrica. L’attività ossidante dei radicali liberi sviluppati dopo esposizione alla luce contribuisce a limitare la proliferazione batterica e riduce la produzione di ossido di etilene.

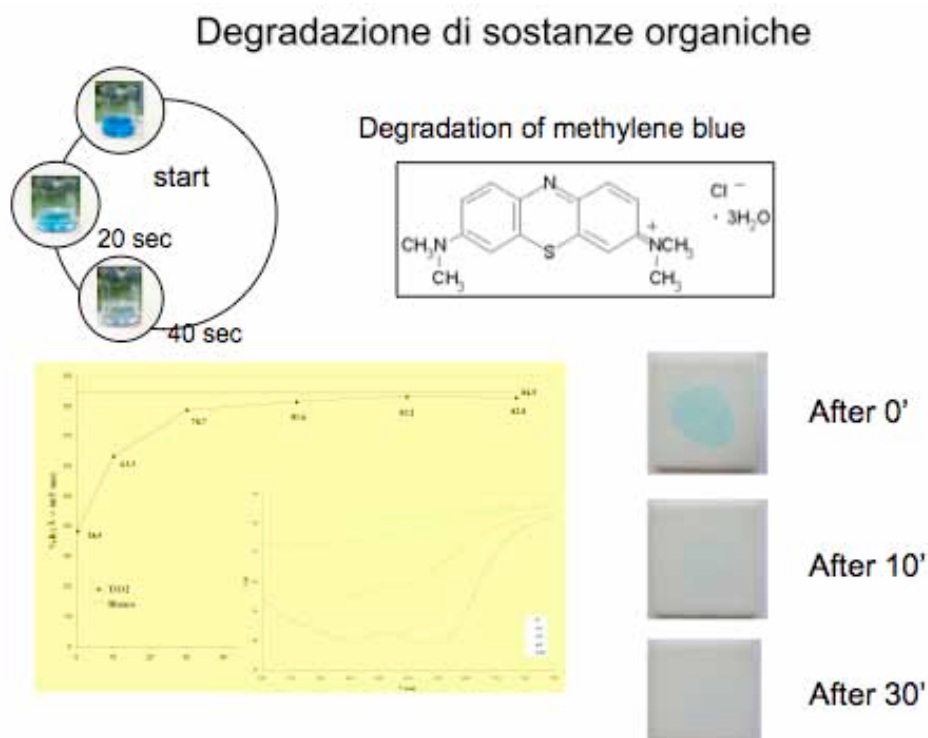


Fig. 3.19. Degradazione di sostanze organiche in fase acquosa. Dopo appena 40 secondi una soluzione allo 0,1% di blu di metilene, un colorante organico, viene completamente degradata. Piastrelle ceramiche autopulenti dopo 30' di esposizione alla luce la macchia di colorante scompare come verificato dallo spettro UV-VIS in riflessione (LAMBDA 800 Perkin Elmer).



Fig. 3.20. Attività antibatterica delle superfici foto catalitiche. A sinistra è mostrata una sala operatoria dell'ospedale S.Giuseppe di Empoli (Fi), sulle pareti sono stato applicato un film nano strutturato di  $\text{TiO}_2$  in forma cristallina di anatasio. Per ottimizzare gli effetti foto catalitici è stata studiata una speciale illuminazione costituita da lampade UV-A ad elevata irradianza disposte in modo da illuminare omogeneamente le pareti. A destra è mostrata una parete batteriostatica in una scuola elementare di Montelupo fiorentino (Fi).



Fig. 3.21. Super idrofilicità di  $\text{TiO}_2$  applicato alle superfici. A destra, la goccia di acqua su superficie non trattata presenta un angolo di contatto misurabile, sulla superficie trattata l'angolo di contatto è prossimo a  $0^\circ$ . Il fenomeno dipende dalla formazione, sotto irraggiamento di luce UV-A, di gruppi ossidrilici, questo meccanismo è reversibile per cui dopo qualche ora la superficie torna ad essere non-idrofilica.

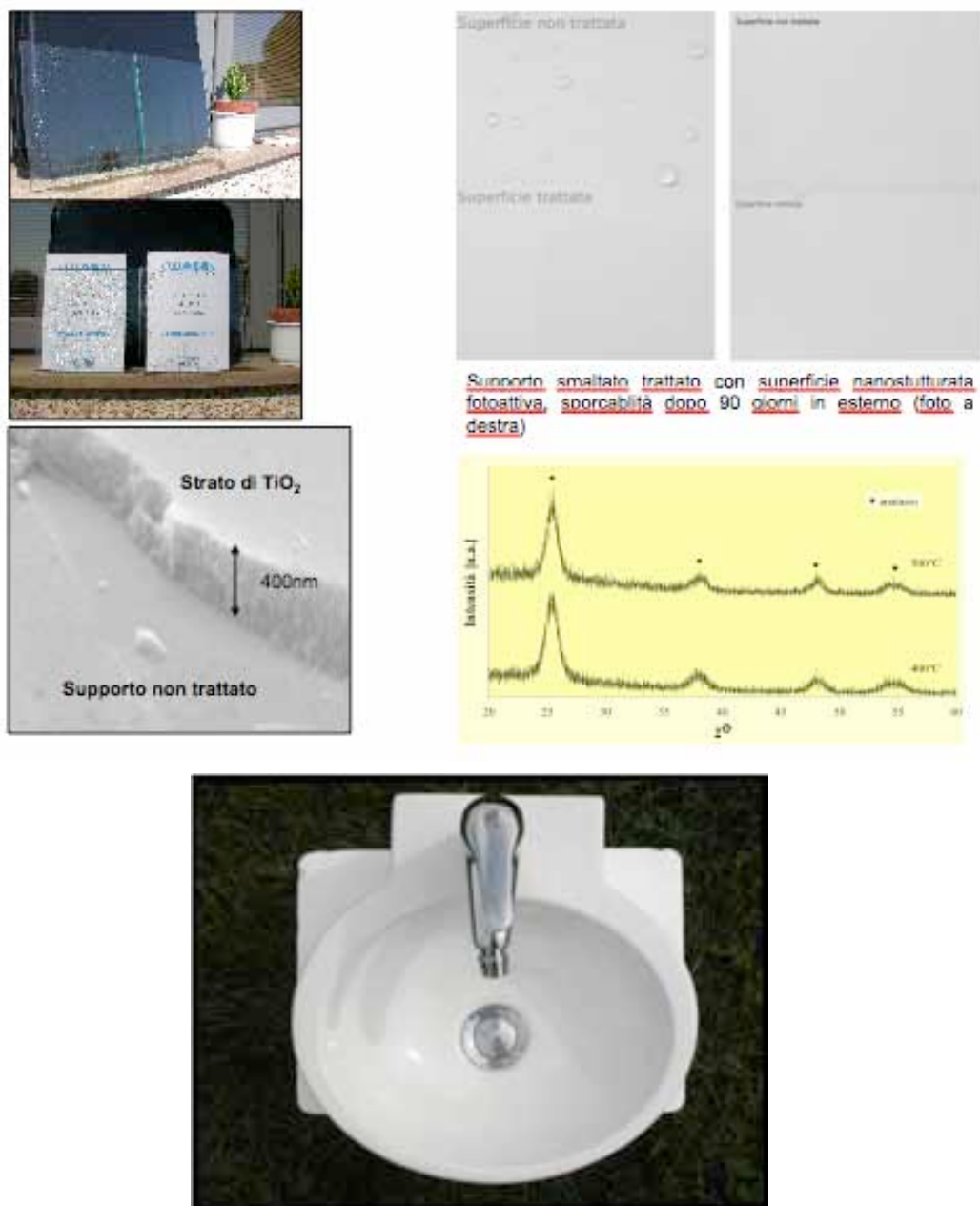


Fig. 3.22. Nelle figure sopra si possono vedere alcune applicazioni della superidrofilicità del biossido di titanio nanostrutturato: vetri autopulenti, pannelli in metallo smaltato per esterni, sanitari.



*Fig. 3.23. Attività de-pollution del  $\text{TiO}_2$ , nella foto si può vedere la galleria della variante Mezzolombardo (TN) della S.S.12.*

## 4 La fotodegradazione degli inquinanti gassosi

Negli ultimi anni l'inquinamento outdoor e soprattutto quello generato dal traffico veicolare e più in generale dai processi di combustione è diventato sinonimo dell'inquinamento ambientale, quindi sono state prese in considerazione soprattutto quelle problematiche ambientali legate alla presenza in atmosfera degli ossidi di azoto e di zolfo. Molte persone passano tuttavia buona parte del proprio tempo in ambienti chiusi. Numerosi studi hanno provato che il livello di inquinanti in un luogo chiuso può essere uguale se non maggiore di quello che si trova all'esterno.

Le sostanze organiche che si trovano con maggiore frequenza sono denominate con il termine VOCs (Volatile Organic Compounds), in tabella 4.1 è riportata una lista dei più comuni composti studiati:

• Formaldeide	• O-xilene
• Toluene	• Metanolo
• Benzene	• Tricloroetilene
• 1,3-butadiene	• Acetone
• Acetaldeide	• Ossidi di azoto (NO <sub>x</sub> )
• Propionaldeide	• Freon 23
• Etilbenzene	• DMMP
• Isobutene	• 2-cloroetilil etere
• Etanolo	• Trietilfosfato
• Butanolo	• Metil salicilato
• Ottano	• Etan-1,2 diolo

Tabella 4.1. Composti organici volatili più comuni nell'inquinamento ambientale.

La formaldeide, per esempio, rappresenta il maggior inquinante degli ambienti di lavoro. Sorgenti tipiche sono i materiali da costruzione. Si osserva che il Freon 23 e l'isobutene sono utilizzati come gas simulanti a temperatura e pressione ambiente.

Come si è già accennato nel capitolo 2, elevate concentrazioni di questi contaminanti possono provocare numerosi disturbi della salute come reazioni allergiche o sintomi più gravi associati alla cosiddetta "sick building syndrome".

Per questo motivo c'è un notevole interesse nel cercare di migliorare la qualità degli ambienti chiusi utilizzando dei sistemi di purificazione dell'aria a base di biossido di titanio, che in presenza di radiazione UV è in grado di distruggere per via

fotocatalitica queste sostanze, degradandole fino ad acqua e CO<sub>2</sub> (acqua e CO<sub>2</sub> e HCl per i composti clorurati).

Gli studi su questi sistemi sono condotti con set-up sperimentali nei quali il biossido di titanio viene posto in contatto, in condizioni controllate, con le sostanze inquinanti in presenza di luce. Il trattamento di correnti gassose mediante l'utilizzo di processi ossidativi di natura fotocatalitica, (*Photocatalytic Oxidation* o PCO), è stato ampiamente analizzato poiché permette la rimozione di sostanze nocive a basse temperature. L'attenzione dei ricercatori si è focalizzata sul comportamento dei principali inquinanti indoor (figura 4.1), dimostrando la possibilità di abbattimento di molte sostanze tra le quali: alcoli, aldeidi (formaldeide), composti aromatici (benzene, toluene, xilene, etilbenzene; denominati complessivamente BTEX), tetracloroetilene, nonché gli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>)<sup>[105,110,111,117]</sup>.

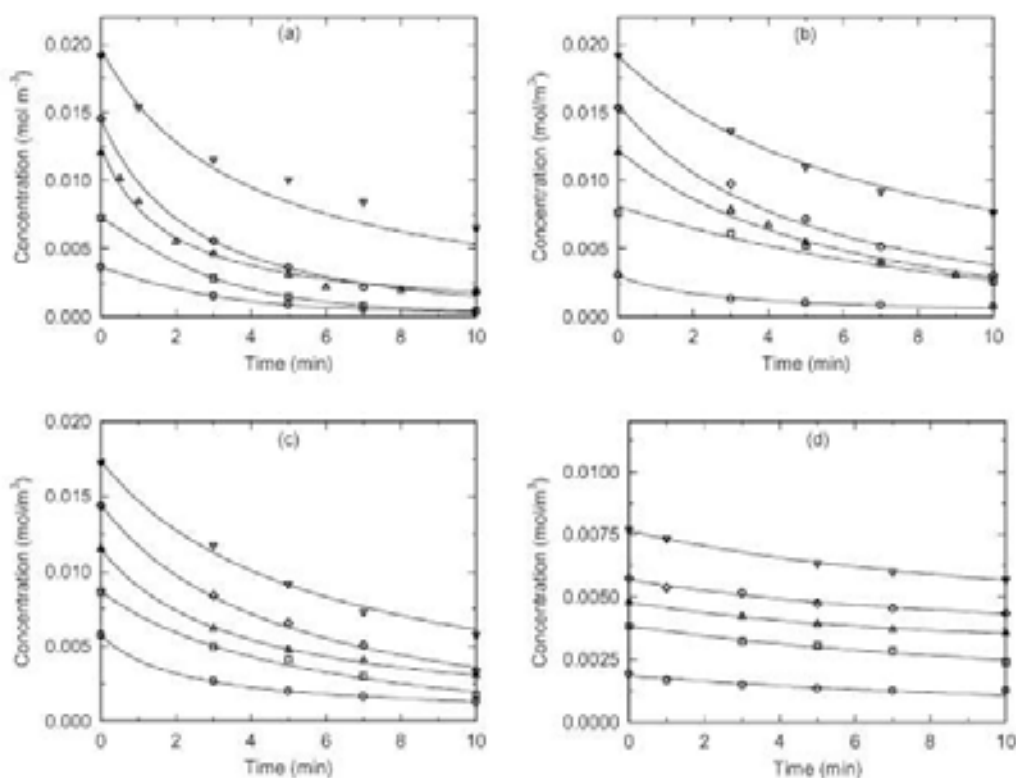


Fig. 4. Photocatalytic degradation of each VOC according to initial concentrations: (a) TCE (water vapor,  $\text{CH}_2\text{O} = 3.83 \times 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$ ); (b) acetone ( $\text{CH}_2\text{O} = 0.0 \text{ mol m}^{-3}$ ); (c) methanol ( $\text{CH}_2\text{O} = 3.83 \times 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$ ); (d) toluene ( $\text{CH}_2\text{O} = 7.66 \times 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$ ). UV source: germicidal (254 nm) lamp; light intensity:  $2095 \mu\text{W cm}^{-2}$ ; reaction temperature:  $45^\circ\text{C}$ .

Fig.4.1. Degradazione fotocatalitica di VOC in un reattore cilindrico in vetro Pyrex ricoperto da biossido di titanio.

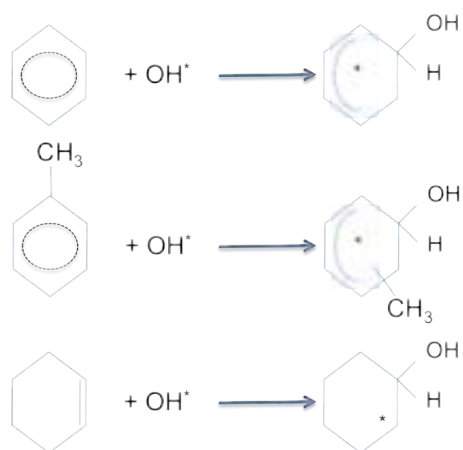
La possibilità di degradazione di composti ciclici deriva dal fatto che i radicali ossidrilici possono reagire o con l'anello aromatico del benzene e toluene o con il



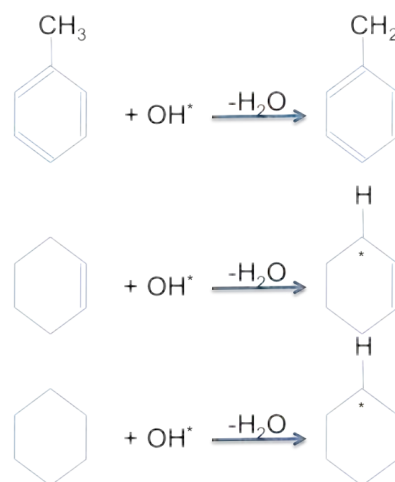
legame insaturo del cicloesano ed estrarre un atomo di idrogeno. Le specie radicaliche che ne derivano sono decomposte a CO e CO<sub>2</sub> con un successivo processo ossidativo, alternativamente si può verificare una polimerizzazione che porta successivamente ad un deposito carbonioso (figura 4.2). Questo deposito gioca un ruolo importante nelle successive fasi della degradazione foto catalitica poiché può andare ad interagire con l'attività del substrato sottostante saturando i siti attivi di fotocatalisi. In questo caso gioca un ruolo positivo il comportamento super-idrofilico delle superfici funzionalizzate con nano titanio poiché i residui carboniosi ed inorganici possono essere rimossi dall'azione dell'acqua meteorica o da cicli di lavaggio.

#### 4.1 Meccanismi di ossidazione delle molecole organiche

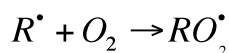
##### Addition



##### Abstraction



##### Auto oxidation process



$\text{R}^\bullet$  = radicali intermedi

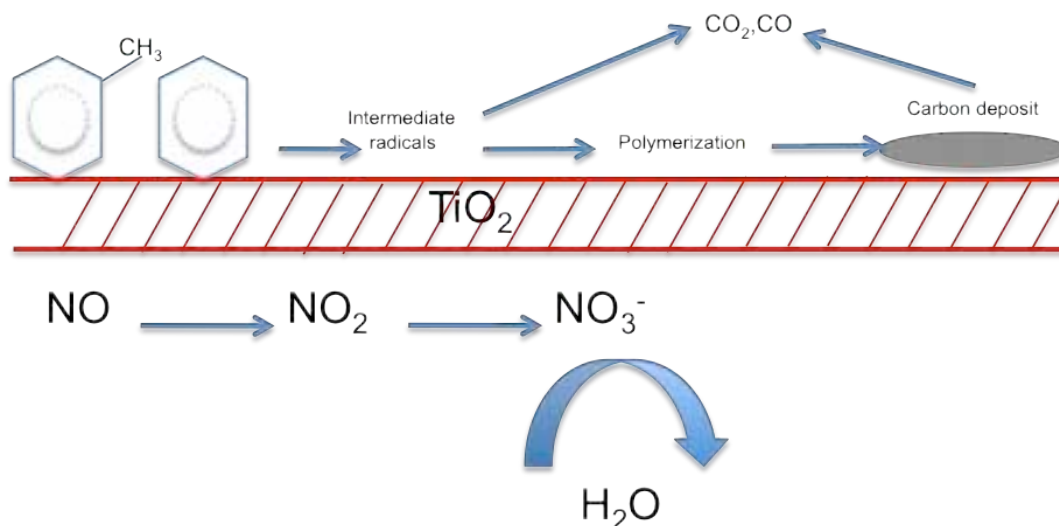


Fig. 4.2. Meccanismo di ossidazione fotocatalitica delle sostanze organiche gassose

Per quanto riguarda gli altri composti idrocarburici, si deve porre l'attenzione sul fatto che la degradazione del tricloroetilene segue un meccanismo peculiare: il processo fotocatalitico, infatti, porta alla formazione di radicali cloridrici che agendo insieme con quelli ossidrilici, permettono un aumento generale della velocità di degradazione<sup>[40,116]</sup>.

Non-chain sequence	TCE (chain). Initiation
$\text{TiO}_2 + \text{OH}^- + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH}$ $\cdot\text{OH} + \phi\text{CH}_3 \rightarrow \phi\text{CH}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$ $\phi\text{CH}_2\cdot + (\text{O}_2, \cdot\text{OH}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2 + \text{TCE} + h\nu \rightarrow \text{Cl}\cdot + \dots$
Propagation	Termination
$\text{CCl}_2\text{CHCl} + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CHCl}_2\text{CClCl}\cdot$ $\text{CHCl}_2\text{CClCl}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{OO}\cdot$ $2\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{OO}\cdot \rightarrow 2\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{O}\cdot + \text{O}_2$ $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{O}\cdot \rightarrow \text{CHCl}_2\text{CCl}(\text{O}) + \text{Cl}\cdot$	$2\text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$ $\text{Cl}\cdot + \dots \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \dots + \text{HCl}$
Chain Transfer	
$\text{Cl}\cdot + \phi\text{CH}_3 \rightarrow \phi\text{CH}_2\cdot + \text{HCl}$	

Fig.4.3. Meccanismo di degradazione di miscele gassose Toluene / Tricloroetano TCE<sup>[40,116]</sup>.

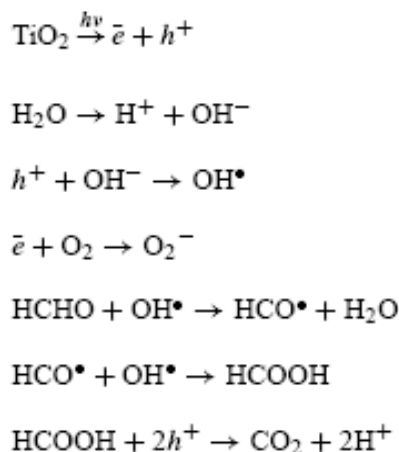


Fig.4.4 Meccanismo di degradazione di miscele contenenti formaldeide<sup>[108]</sup>.

E' stato anche ipotizzato che substrati foto attivi a base di nano titanio possano essere utilizzati nella degradazione in fase gassosa di dimetil-metilfosfonato, DMMP (figure 4.5 e 4.6), un simulante del gas nervino Sarin (GB)<sup>[107,109]</sup>.

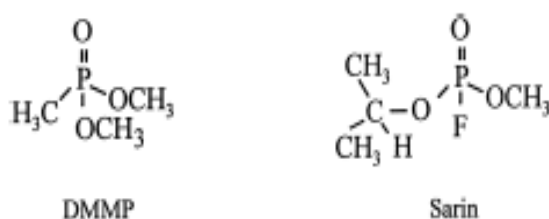


Fig. 4.5. Formula di struttura del Sarin e del dimetilmetilfosfonato, DMMP.

E' stato dimostrato come l'assenza di atomi fluoro nel DMMP ne renda più difficoltosa la degradazione, in quanto legami fosforo-carbonio o fosforo-ossigeno sono meno labili dei legami fosforo-fluoro.

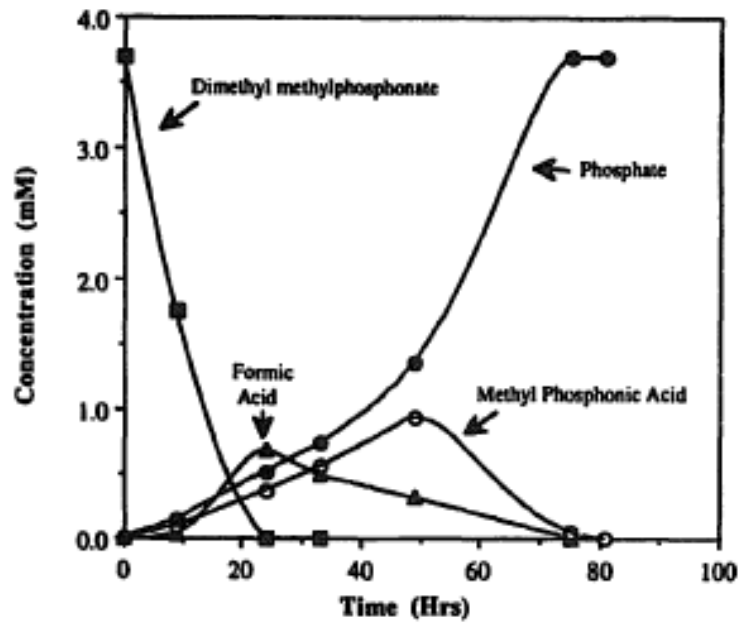


Fig. 1. Degradation of DMMP and the subsequent formation and disappearance of products as a function of irradiation time during  $\text{TiO}_2$  photocatalysis.

Fig.4.6. Degradazione di DMMP e formazione di intermedi e prodotti durante la fotocatalisi.

Il meccanismo di degradazione del DMMP prevede due diversi meccanismi:

- 1 Sottrazione di un atomo d'idrogeno dal gruppo estereo con formazione di acido metilfosforico e di formaldeide e infine rilascio di acqua, anidride carbonica e acido fosforico.
- 2 Addizione del radicale ossidrilico al fosforo seguita dall'eliminazione di un gruppo metossilico, con formazione di acido metilfosfosforico e metanolo e infine rilascio di acqua, anidride carbonica e acido fosforico.

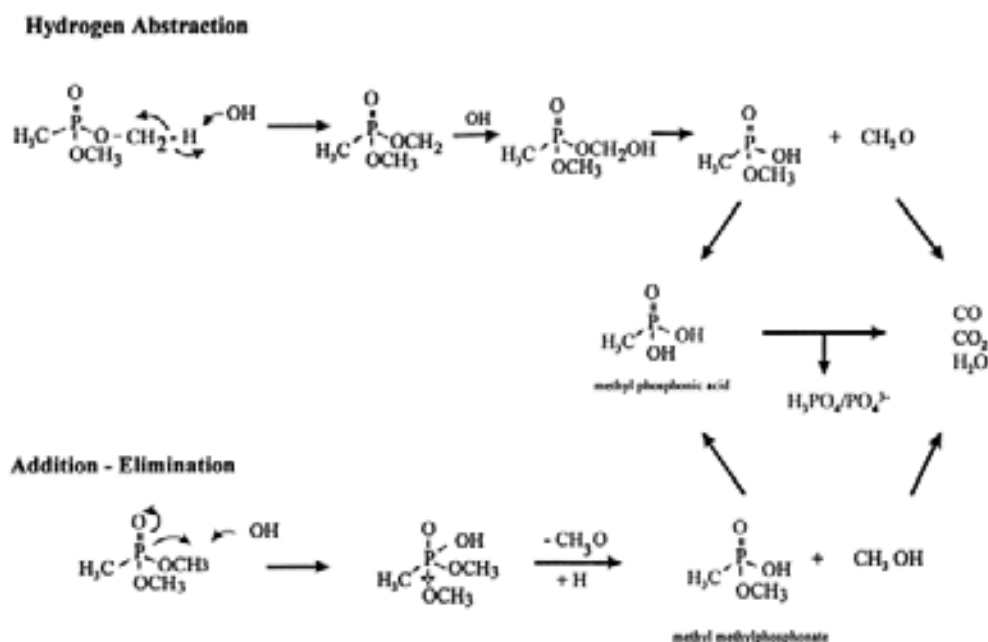


Fig.4.7. Meccanismo di degradazione del DMMP.

## 4.2 Substrati di TiO<sub>2</sub> per le reazioni di PCO

Nella definizione del set-up sperimentale il biossido di titanio è in genere applicato su substrati di diversa natura, sotto sono riportati degli esempi

1. Nano o microcristalli aggregati in pellets
2. Nano film supportati su fibre di vetro, quarzo, carbone o ceramiche (come silicato di magnesio)
3. Applicazione diretta alle pareti della camera di reazione
4. Miscelazione in schiume poliuretaniche
5. Coating su particelle di silice
6. Applicazione su filtri ceramici

Occorre tenere presente che in ogni caso per avere una buona efficacia, il TiO<sub>2</sub> deve essere per almeno l'80% sotto forma di anatasio. In letteratura, la maggior parte dei lavori prende in considerazione l'uso di polveri nano-aggregate; ciò comporta una bassa efficienza dovuta alla presenza di aggregati particellari che riducono la superficie attiva. Tecniche più moderne prevedono di sottoporre precursori metallo-organici come titanio ter-butossido ad un adeguato trattamento termico (sol-gel)

oppure utilizzano nano sospensioni di anatasio cristallino<sup>[86,87,88]</sup>.

### 4.3 Parametri che influenzano la fotocatalisi PCO

Il processo di ossidazione fotocatalitica è influenzato da numerosi parametri, i principali sono:

#### *Umidità dell'aria*

Sicuramente il grado di umidità gioca un ruolo fondamentale. E' stato provato che tracce di vapor d'acqua sono essenziali per mantenere l'attività fotocatalitica per lunghi periodi, quantità elevate inibiscono tuttavia il processo: in primo luogo, l'acqua compete con le sostanze organiche presenti per l'occupazione dei siti attivi sul  $\text{TiO}_2$  e questo avviene a seguito della formazione di legami a idrogeno con i gruppi ossidrilici presenti sulla superficie del catalizzatore, inoltre la presenza di acqua diminuisce notevolmente la degradazione di specie idrofiliche (ad esempio la formaldeide, l'acetone e il metanolo). Per molti composti, invece, un aumento dell'umidità favorisce la conversione ossidativa poiché il vapor d'acqua può inibire la formazione di depositi di carbonio sulla superficie del  $\text{TiO}_2$  (evidenziata dal cambiamento di colore del catalizzatore, che da bianco vira a giallo-marrone) a causa del comportamento superidrofilico del film nano strutturato. L'utilizzo di un flusso di aria umida negli esperimenti di fotodegradazione è quindi uno dei metodi più utilizzati per favorire la rigenerazione del catalizzatore.

#### *Concentrazione iniziale dell'inquinante*

Per quanto riguarda la concentrazione delle sostanze inquinanti, è stato osservato che il grado di conversione  $x$  aumenta esponenzialmente all'aumentare della concentrazione iniziale d'inquinante fino ad un certo valore variabile a seconda della specie chimica considerata, oltre il quale rimane costante.

#### *Velocità di flusso*

Il flusso del gas è uno dei parametri più importanti che influenzano il processo d'ossidazione.

Questo influenza il trasferimento di massa e il trasporto degli inquinanti alla superficie del catalizzatore. Aumentando il flusso si favorisce la turbolenza all'interno del reattore e si aumenta il trasferimento di massa in fase gas, portando quindi più inquinanti sulla superficie del  $\text{TiO}_2$ . Tuttavia, un flusso troppo elevato può essere causa della saturazione dei siti attivi, per cui lo stato di equilibrio fotocinetico non viene raggiunto con la conseguente diminuzione (esponenziale) del fattore di conversione.

#### *Intensità e lunghezza d'onda della radiazione*

L'intensità della fonte d'irradiazione influenza l'ordine della reazione di fotocatalisi. Per l'illuminazione superiore  $1000\text{-}2000\ \mu\text{Wcm}^{-2}$ , la velocità di degradazione cresce con il quadrato del flusso di fotoni, per valori inferiori l'aumento è lineare. Anche la lunghezza d'onda della radiazione gioca un ruolo importante nella fotocatalisi. Si osserva per esempio che una lampada con  $\lambda=254\ \text{nm}$ . dà risultati migliori in termini di velocità e rendimento del processo fotocatalitico rispetto ad una con  $\lambda=365\ \text{nm}$ .

#### *Copresenza di specie inquinanti*

La copresenza di più specie inquinanti presenti può essere influente sul processo di fotodegradazione. Sono stati compiuti alcuni studi su miscele di più inquinanti ed è stato osservato che un composto può promuovere o inibire la percentuale di degradazione di un'altra sostanza. Ad esempio, il tricloroetilene promuove la conversione degli idrocarburi, mentre l'o-xilene inibisce la fotocatalisi della formaldeide.





## 5 Preparazione dell'ossido di titanio nanometrico

Come è già stato sottolineato, per aumentare l'efficienza foto catalitica del biossido di titanio è necessario produrlo nella fase cristallina di anatasio e possibilmente sotto forma di nano particelle di dimensioni comprese tra qualche decina a poche centinaia di nanometri.

### 5.1 Processi chimici tradizionali

Il più antico processo di trattamento del minerale titanifero, detto *processo al solfato*, parte dall'attacco dell'ilmenite o di scorie titanifere con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[25]</sup>. La soluzione ottenuta è idrolizzata e riscaldata in modo da ottenere  $\text{TiO}_2$  microcristallino che infine viene accresciuto a 900-1000°C in forni di calcinazione.

In un altro processo, quello *al cloro*, si sfrutta il  $\text{TiCl}_4$  ottenuto per clorurazione del rutilo minerale. Dopo una prima fase di purificazione, ottenuta per serie di distillazioni consecutive, il cloruro è ossidato ad altissime temperature (1400-1600°C) per formare cristalli delle dimensioni richieste. In entrambi i casi il prodotto viene trattato con un rivestimento di ossidi idrati, tipicamente silice e allumina.

Alternativamente, il tetracloruro di titanio può essere convertito in un alcossido, come l'isopropossido di titanio, e poi idrolizzato, lavato e asciugato. Il prodotto di idrolisi ha una ben definita morfologia sferica ma può contenere impurezze di tipo organico. Questo processo, basato su specie metallo-organiche come precursori, è all'origine di procedimenti sintetici innovativi denominati *sol-gel* o SAM (*Self Assembling Molecules*), cui si farà riferimento successivamente.

Le polveri ottenibili con tali processi hanno dimensioni micrometriche; granulometrie più ridotte sono raggiungibili mediante tecniche di riduzione meccanica, come la macinazione o l'attrizione meccanica (processo *top-bottom*). Il biossido di titanio così prodotto è utilizzato come pigmento opacizzante e riempitivo, con ridotte capacità foto catalitiche, in prodotti per la realizzazione di rivestimenti a base di leganti sia inorganici che organici (prodotti vernicianti, intonaci ecc.).

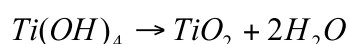
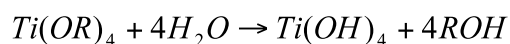
## 5.2 Processi *sol-gel*

Negli ultimi anni sono state sviluppate nuove tecniche di sintesi capaci di produrre sospensioni colloidali di  $\text{TiO}_2$ <sup>[26, 27]</sup>.

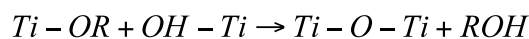
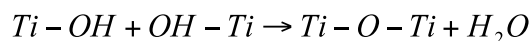
In genere tutte le sintesi prevedono la decomposizione di un composto organometallico del titanio, di solito un alcossido ( $\text{Ti(OR)}_4$ , con R gruppo iso-propile), che subisce idrolisi a basse temperature grazie alla semplice aggiunta di acqua. È possibile controllare le dimensioni particellari scegliendo opportuni reagenti e tensioattivi e controllando le condizioni di reazione: tempo, temperatura, concentrazioni, metodo di agitazione.

La tecnica *sol-gel* consiste nella gelazione, per esposizione all'aria, di miscele alcoliche o idroalcoliche di sali di titanio e alcossidi metallorganici. Attraverso reazioni di idrolisi e policondensazione (controllate attraverso pH, temperatura, concentrazione, ecc.), le miscele si trasformano in *sol* (o sospensioni colloidali) ed in seguito in *gel* (alcogel o idroalcogel).

### 1) *Idrolisi dell'alcossido e condensazione a $\text{TiO}_2$ :*



### 2) *Policondensazione e formazione del gel:*



I *geli* sono quindi essiccati e sottoposti a trattamenti termici in aria o in un flusso di idrogeno per produrre nanoparticelle di ossido metallico come fase dispersa. Nel primo caso si ottengono *xerogel* e nel secondo *aerogel*<sup>[27]</sup>, materiali caratterizzati entrambi da una struttura altamente porosa, con aree superficiali e densità ottenibili entro range di valori molto estesi e variamente ottimizzabili per gli usi desiderati.

### 5.3 Processi via Microemulsione

Un altro metodo per la sintesi di particelle nanometriche è il processo in *microemulsione*.

Un sistema in microemulsione consiste in una fase idrofoba, una fase acquosa e un tensioattivo. Le nanogocce stabilizzate dal tensioattivo (micelle) funzionano da “nanoreattori” e, dato il piccolo volume, sono responsabili di un effetto “gabbia” che limita la crescita e l’agglomerazione delle particelle [28]. La reazione si completa in seguito ad un processo di scambio che coinvolge la coalescenza e la fusione delle micelle tenute in continuo movimento a causa dei moti browniani.

### 5.4 Processi di nanoprecipitazione e “poliol”

Altri metodi per realizzare l'idrolisi prevedono temperature più alte rispetto a quelle utilizzate nei processi appena descritti. In generale queste sintesi consistono in uno step di nucleazione seguito da un lento accrescimento cristallino. Ciò può essere realizzato tramite una rapida aggiunta dei reagenti in un solvente caldo, in genere alcool ad alto punto di ebollizione. L'elevata temperatura permette l'immediata decomposizione dei reagenti in modo tale da creare una soluzione sovrasatura di nuclei<sup>[29]</sup>.

Si può ottenere lo stesso risultato miscelando i reagenti con il solvente ad una temperatura abbastanza bassa da ostacolare l'inizio della reazione e aumentando successivamente la temperatura in modo tale da incrementare la cinetica fino a raggiungere la sovrasaturazione richiesta. La temperatura è poi mantenuta su valori per i quali la velocità con cui si decompongono i reagenti è inferiore a quella con cui i nuclei si accrescono, bloccando così la formazione di nuovi germi cristallini.

In entrambi i metodi, le dimensioni sono limitate principalmente dal breve intervallo di tempo nel quale i nuclei si formano e si accrescono. Per avere un controllo più accurato si aggiungono agenti complessanti che stabilizzano le particelle appena formatesi creando attorno ad esse un involucro organico che impedisce il loro ulteriore accrescimento. Una volta raggiunte le dimensioni desiderate si può bloccarne la crescita raffreddando la soluzione<sup>[90-92]</sup>.

## 5.5 Tecniche per aumentare l'attività fotocatalitica

Per massimizzare l'efficienza fotocatalitica del biossido di titanio è fondamentale favorire sia il processo di separazione di carica, sia il processo di trasferimento di carica alle sostanze adsorbite. A tal scopo è necessaria un'ottimizzazione delle tecniche di sintesi in modo da ottenere un catalizzatore con struttura cristallina definita, dimensioni sempre più piccole e che consenta di essere drogato o ricoperto di metalli in modo da esaltarne le caratteristiche di adsorbimento, di trasferimento di carica e di assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche.

Il problema della morfologia delle particelle è di particolare importanza, soprattutto per due aspetti: al diminuire delle dimensioni delle particelle aumenta infatti il band-gap, fattore che permette di ampliare il “range” di composti organici suscettibile alla degradazione foto elettrochimica; l'incremento del rapporto superficie/volume determina inoltre un aumento dei siti attivi per la catalisi e, quindi, un incremento dell'attività di fotodegradazione.

### 5.5.1 Area superficiale

Un'elevata area superficiale può essere un fattore determinante nei processi fotocatalitici, dal momento che un elevato numero di siti attivi, e quindi una grande quantità di molecole adsorbite, fanno incrementare la velocità di reazione. Tuttavia un'area superficiale elevata è associata anche ad un elevato numero di difetti nel reticolo cristallino, che favoriscono i processi di ricombinazione dei portatori di carica e che portano così ad una scarsa fotoattività.

E' quindi necessario trovare un compromesso tra cristallinità, area superficiale e dimensioni particellari in modo da ottimizzare le proprietà foto catalitiche e massimizzare l'efficacia del catalizzatore<sup>[15,30]</sup>. Generalmente le dimensioni ottimali cadono in un “range” che va da 10 a 50 nm mentre la presenza dei difetti superficiali è comunque associata ai processi del tipo *top-bottom* (macinazione o super macinazione di materiali nello stato micro) piuttosto che ai processi *bottom-up* (sol-gel, microemulsione, poliol o nano precipitazione).

### 5.5.2 Dimensioni delle particelle

Le proprietà chimiche e fisiche di semiconduttori aventi dimensioni nanometriche possono essere anche molto differenti rispetto agli stessi materiali con dimensioni micrometriche. Piccole variazioni nel diametro portano a modifiche significative del rapporto superficie/volume e quindi del meccanismo di ricombinazione dei portatori di carica.

Numerosi studi hanno dimostrato l'esistenza di dimensioni particellari ottimali per l'esaltazione delle proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio. Secondo alcune fonti bibliografiche tale valore si aggira intorno ai 10 nm, sebbene altri abbiano dimostrato che per la degradazione di coloranti organici siano necessarie particelle più grandi dei 30 nm.<sup>[15, 30-32]</sup>

Modelli matematici confermano quanto appena detto e predicono un aumento del campo quantico quando le dimensioni delle particelle diminuiscono da 1000 a 10 nm. Questo comportamento è indice del fatto che, al diminuire delle dimensioni, una più grande frazione di portatori di carica prende parte alle reazioni redox sulla superficie quando poche coppie lacuna-elettrone sono generate all'interno della particella.

### 5.5.3 Caratteristiche superficiali

L'attività fotocatalitica può essere potenziata anche alterando le caratteristiche superficiali del TiO<sub>2</sub> con opportuni trattamenti, come la *riduzione con idrogeno*, l'*alogenazione*, la *solfatazione* e l'*ossidazione* superficiale.

#### 5.5.3.1 *Riduzione con Idrogeno*

Il biossido di titanio trattato termicamente con idrogeno permette un prolungamento della vita dei portatori di carica causato da una diminuzione del numero di centri di ricombinazione: le specie Ti<sup>3+</sup> e le vacanze di ossigeno presenti in superficie agiscono come trappole per le lacune fotogenerate.

### 5.5.3.2 *Alogenazione e solfatazione*

L'introduzione di anioni alogeno (particolarmente ioni fluoruro,  $F^-$  [33]) sulla superficie dei grani di  $TiO_2$  comporta due effetti:

- inibizione della ricombinazione dei portatori di carica dovuta al fatto che gli alogeni si comportano da trappole per le specie  $h^+$  fotogenerate<sup>[15]</sup>;
- formazione di radicali alogeni, dovuta a processi fotocatalitici, che possono cooperare con i radicali ossidrilici ed idrossilici alla degradazione delle sostanze organiche.

La complessazione superficiale consiste in un semplice equilibrio di scambio tra gli ioni fluoruro ed i gruppi idrossilici superficiali del biossido di titanio in solvente acquoso.

Altri studi sugli effetti di anioni inorganici come  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$  sulle velocità di ossidazione fotocatalitica di composti organici su  $TiO_2$  sono riportati in letteratura<sup>[34]</sup>, senza tuttavia dare interpretazioni conclusive agli effetti osservati.

La solfatazione, peraltro, sembra portare ad un aumento dell'acidità superficiale e ad un incremento della forza dei legami delle molecole assorbite, quindi ad un più vantaggioso ricoprimento dei substrati.

### 5.5.3.3 *Ossidazione*

La velocità e l'efficienza della degradazione fotoassistita di sostanze organiche può anche essere significativamente migliorata in presenza di ossigeno o attraverso l'aggiunta di specie organiche ossidanti. L'effetto dell'ossigeno molecolare è quello di evitare la ricombinazione delle lacune e degli elettroni fotogenerati. La concentrazione dell'ossigeno ha un profondo effetto sulla velocità di decontaminazione in condizioni ambiente; l'attività fotocatalitica viene infatti quasi completamente soppressa in assenza di ossigeno<sup>[15, 35]</sup>.

#### 5.5.3.4 *Drogaggi*

Il drogaggio dei cristalli di  $\text{TiO}_2$  avviene aggiungendo elementi trivalenti e pentavalenti. Il processo avviene per chemisorbimento di ioni metallici da parte della superficie di  $\text{TiO}_2$  da soluzioni dei sali dei cationi. L'effetto indotto dal drogaggio sull'attività fotocatalitica è la somma di una serie di cambiamenti nelle proprietà del  $\text{TiO}_2$  che riguardano:

- la velocità di trasferimento di carica all'interfaccia catalizzatore/sostanza adsorbita.
- la capacità di adsorbimento di sostanze sulla superficie del catalizzatore;
- la capacità di assorbimento di radiazione;

In letteratura sono riportati risultati controversi sull'attività fotocatalitica del  $\text{TiO}_2$  drogato, in quanto questa è fortemente dipendente dal metodo di drogaggio e dalle quantità di sostanze inserite. In generale gli effetti che possono causare gli elementi droganti riguardano:

- il prolungamento della vita dei portatori di carica,
- la modifica del band-gap,
- il controllo della transizione anatasio-rutilo.

#### 5.5.3.5 *Aumento del tempo di esistenza dei portatori di carica.*

Ioni come  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{In}^{3+}$  fungono da trappole per gli elettroni fotogenerati, mentre ioni come  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  e  $\text{Ta}^{5+}$  agiscono come centri donatori, incrementando la concentrazione di elettroni e favorendo, in entrambi i casi, i processi di ricombinazione lacuna-elettrone<sup>[15]</sup>.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  permettono, oltre al bloccaggio di elettroni, un facile trasferimento di questi alle specie adsorbite

sulla superficie del catalizzatore e quindi una maggiore foto attività<sup>[29]</sup>. Tale comportamento è dovuto al fatto che la loro configurazione elettronica, parzialmente occupata, è destabilizzata dalla ricezione dell'elettrone fotogenerato, il quale, una volta assorbito, tende ad essere espulso per riottenere l'originale struttura elettronica stabile. Il labile bloccaggio dell'elettrone promuove il trasferimento sulla superficie e la separazione di portatori di carica.

#### 5.5.3.6 *Diminuzione del band gap*

Alcuni ioni metallici ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) di terre rare ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , ecc.) permettono la formazione di un nuovo livello energetico tra la banda di conduzione e quella di valenza, contiguo a quest'ultimo, inducendo, così, uno spostamento verso il visibile dello spettro di luce assorbibile<sup>[36]</sup>. La presenza di terre rare nel reticolo del biossido di titanio permette inoltre un aumento della densità di elettroni disponibili ai trasferimenti di carica, avendo quindi un effetto benefico sull'esistenza dei portatori di carica<sup>[37]</sup>.

Utilizzando ioni come  $\text{V}^{5+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  è possibile ottenere invece la formazione di un nuovo livello energetico intermedio alla banda di conduzione e a quella di valenza, ma contiguo alla prima, abbassando anche stavolta le lunghezze d'onda della radiazione assorbibile<sup>[38]</sup>. Attività fotocatalitica indotta da luce visibile può essere ottenuta sostituendo gli ossigeni  $\text{TiO}_2$  con specie  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{N}^{3+}$  e  $\text{S}^{4+}$  [15].

#### 5.5.3.7 *Controllo della temperatura di transizione anatasio-rutilo*

E' possibile ritardare la trasformazione anatasio-rutilo utilizzando ioni come  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , che spostano il passaggio alla temperatura  $\sim 900^\circ\text{C}$ , mentre con il  $\text{Si}^{4+}$  la transizione avviene a circa  $1200^\circ\text{C}$ <sup>[39]</sup>.



## 6 Preparazione di substrati nano strutturati a base di $\text{TiO}_2$ , tecniche di applicazione.

### 6.1 Film sottili da processi sol-gel

Attraverso la tecnologia *sol-gel* si possono preparare film sottili per deposizione diretta sul substrato<sup>[40-42]</sup>. La sospensione colloidale (*sol*) che si forma nei primi stadi del processo può essere utilizzata per ottenere sottili film di rivestimento di substrati, attraverso l'immersione di questi ultimi in un bagno costituito dal *sol* (tecnologia *dip-coating*). Lo strato di *sol* è quindi lasciato gelificare ed in seguito sottoposto ad opportuni trattamenti termici per allontanare la fase liquida.

Le variabili che permettono di controllare il prodotto dell'idrolisi non riguardano solo la natura del solvente e dei reagenti, ma sono correlate anche al rapporto molare (cioè il livello di idrolisi) o il tipo di catalisi (acida o basica). In particolare, lavorando in eccesso di acqua, si può avere la precipitazione del biossido di titanio invece della formazione del gel<sup>[43]</sup>. Il solvente in generale è un alcool, talvolta, (in particolare per la produzione di film), può essere sostituito con anidride carbonica supercritica (SCCD, *supercritical carbon dioxide*), di minor tossicità. L'unico inconveniente è che l'utilizzo di acqua, poco solubile in SCCD, comporta l'aggiunta di tensioattivi e quindi minor purezza del prodotto<sup>[44]</sup>.

### 6.2 Tecnologie di deposizione di film sottili da fase vapore

Analogamente ad altre specie ceramiche che sono deposte in film sottile su substrati metallici, ceramici o polimerici per incrementarne la resistenza alla corrosione, quella all'usura, la durezza superficiale o per effetti decorativi (come  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{MoS}_2$ ), anche il  $\text{TiO}_2$  può essere depositato mediante tecniche di deposizione da fase vapore, riconducibili essenzialmente a due processi principali: la *Physical Vapour Deposition* (PVD) e la *Chemical Vapour Deposition* (CVD)<sup>[45,46]</sup>. Il processo PVD

consiste nella deposizione di film sottili su di una superficie mediante evaporazione e successiva condensazione su di essa del materiale impiegato per realizzare lo strato, in presenza o meno di un'atmosfera inerte ed una reattiva (spesso argon e  $\text{NH}_3$ ), esso può essere suddiviso in tre categorie in funzione del metodo adottato per vaporizzare il materiale: *PVD evaporation*, *PVD sputtering* e *PVD ion beam* o *ion plating*.

Il processo CVD consiste nella deposizione di film molto sottili (dell'ordine delle centinaia di nanometri) su di una superficie tramite la decomposizione di reagenti gassosi nelle vicinanze o sulla superficie stessa del materiale da rivestire, che catalizza la reazione. Anche questa tecnologia può essere suddivisa in quattro classi che differiscono per il modo in cui è fornita l'energia sufficiente ad attivare la trasformazione chimica: *thermal CVD*, *plasma enhanced* o *assisted CVD* (*PECVD* o *PACVD*), *laser* e *photo CVD*. A seconda del tipo di precursore chimico si ha la *metallo-organic CVD* o la *chemical vapour infiltration CVI*.

A partire da atmosfere di  $\text{TiCl}_4$  è possibile depositare  $\text{TiO}_2$  nanocristallino per reazione del tetracloruro con opportuna atmosfera reattiva ossidante ( $\text{CO}_2$  o  $\text{O}_2$ ), è quindi evidente che queste tecnologie richiedono particolari apparecchiature e investimenti energetici consistenti.

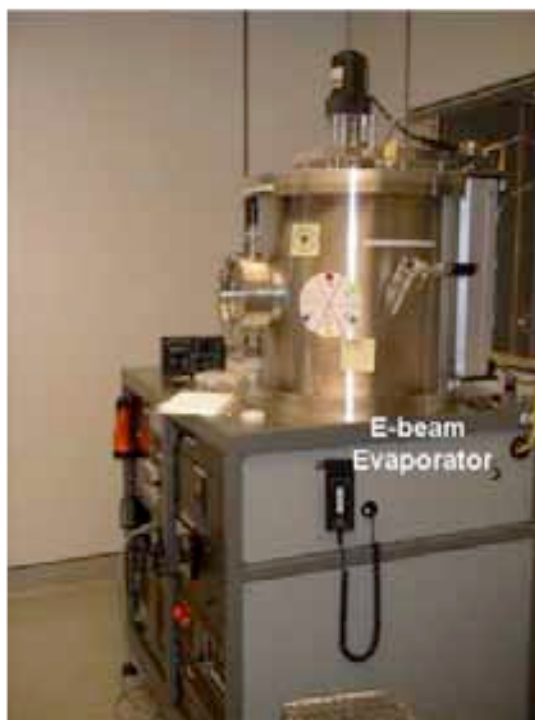


Fig 6.1. E-beam evaporator.

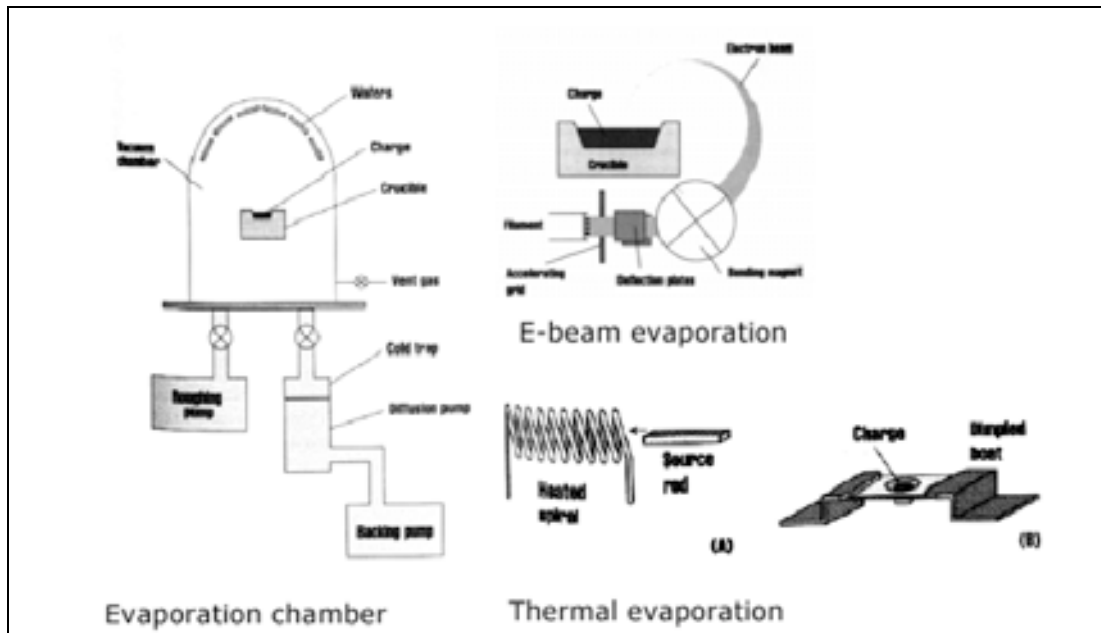


Fig 6.2 .Schema di un processo PVD.

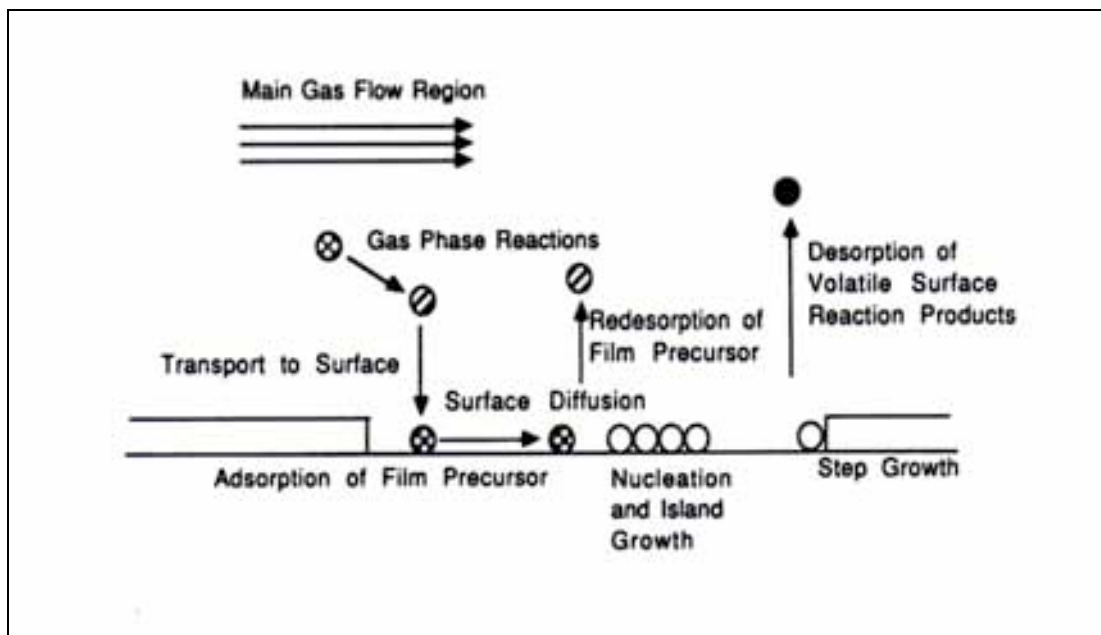


Fig 6.3. Schema del processo CVD.

## 6.3 Tecnologie di deposizione a partire da nano dispersioni

E' possibile ottenere superfici nanostrutturate facendo applicazioni di dispersioni stabili di nanoparticelle. In particolare, tramite una corretta veicolazione di un sistema liquido di nanoparticelle, legata al tipo di tecnica di applicazione impiegata, si riesce ad ottenere un film sottile ed omogeneo su una superficie. Sostanzialmente la preparazione di formulati di cui siano stati definiti parametri, tipo la reologia, la tensione superficiale e la velocità di essiccazione, permette di realizzare superfici nanostrutturate evitando l'utilizzo di tecniche di applicazione intrinsecamente costose. Tecnologie oramai collaudate ed assai diffuse nell'ambito dell'applicazione di coating convenzionali divengono quindi compatibili con l'applicazione di nanoparticelle su una vasta tipologia di superfici. Tutto ciò si traduce nella semplificazione dei processi produttivi che rendono la nanostrutturazione possibile dal punto di vista economico e anche dal punto di vista tecnico-impiantistico. L'applicazione di dispersioni nanoparticellari generalmente interessa l'ultima fase di un ciclo di produzione. Le tecnologie di trasferimento di prodotti che solitamente vengono utilizzate per la finitura di una superficie possono essere infatti impiegate al fine di ottenere coating nanostrutturati. Si riportano alcuni esempi di tecnologie industriali utilizzate per l'applicazione di dispersioni nanoparticellari:

### 6.3.1 Serigrafia piana

La serigrafia piana è una tecnologia ampiamente impiegata in quei settori industriali che coinvolgono la decorazione di superfici. Il sistema permette di applicare film di materiale a spessore controllato a campo pieno (figura 6.4). In questa tecnica l'operatore applica una quantità nota di sospensione liquida mediante l'azione di uno strumento (racla) sul retino serigrafico. La presenza di un'opportuna struttura delle maglie di quest'ultimo permette la formazione del disegno sul substrato sottostante.



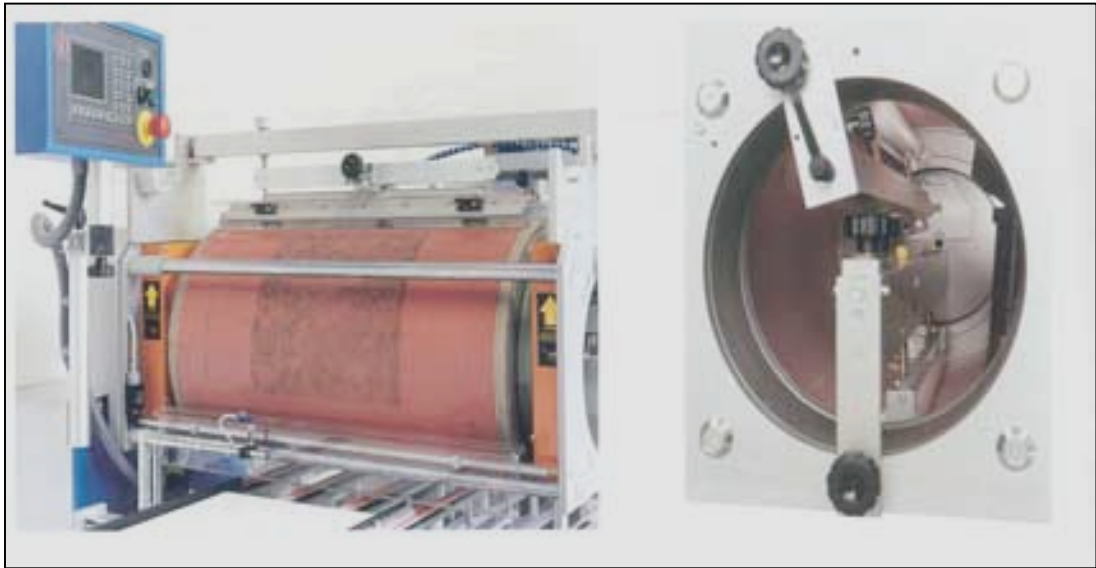
*Fig. 6.4. Serigrafia piana.*

### 6.3.2 Serigrafia rotativa

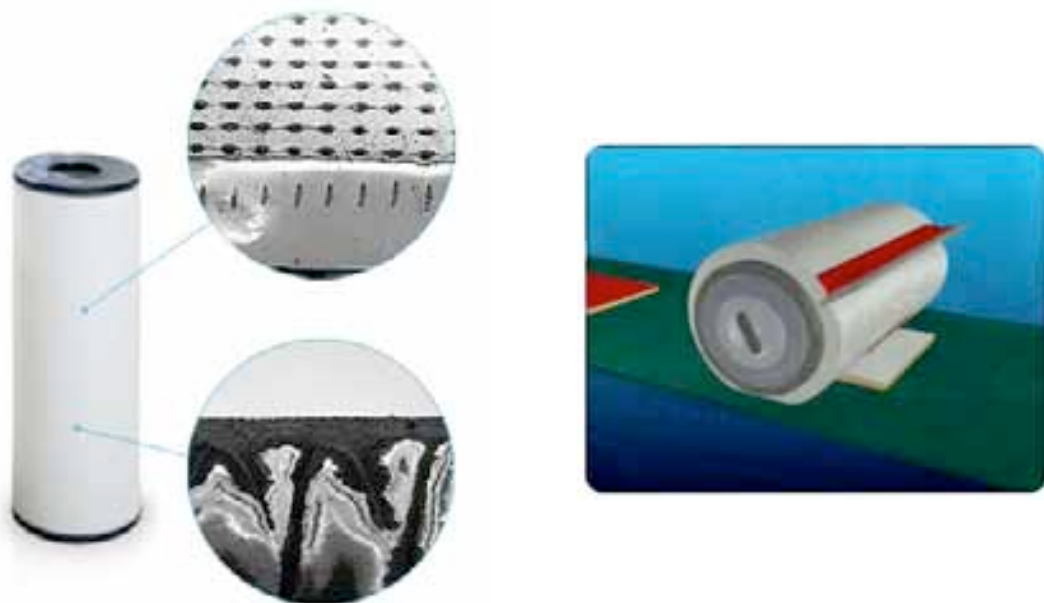
La serigrafia rotativa è una tecnologia ampiamente impiegata nell'industria ceramica per la decorazione. Questo sistema permette un'elevata produttività dell'impianto con velocità di avanzamento della linea sino a 30 m/min. (Figura 6.5).

Al fine di ottenere coating omogenei si utilizzano rulli con particolari incisioni ad alta risoluzione che possono essere realizzati oggi facilmente grazie all'impiego dei nuovi sistemi laser di incisione. Tali incisioni si sono diffuse specialmente di recente laddove, in una linea ceramica, si renda necessaria l'applicazione di un protettivo in bassa grammatura. In passato tale processo spesso era fatto con applicazioni spruzzo "airless" ed era conosciuto come "salatura". L'impiego di adeguati formulati permette di depositare quantità precise di materiale sulla superficie con buona stesura del prodotto ed adeguata velocità di essiccazione. Quest'ultimo parametro ricopre un ruolo particolarmente importante al fine di evitare la formazione di difetti dovuta al

deposito di pulviscolo. L'applicazione su superfici preriscaldate facilita l'ottenimento di buoni risultati.



*Fig.6.5. Serigrafia rotativa.*



*Fig 6.6. Struttura del rullo serigrafico. Si notino gli alveoli incisi per mezzo di raggi laser.*

Il processo della serigrafia rotativa comprende:

- la disposizione della sospensione su una matrice formata in incavo composta da una pluralità di alveoli ricavata su una porzione di superficie cilindrica liscia elasticamente deformabile
- l'asportazione mediante una racla dell'eccesso della sospensione depositata sulla suddetta matrice. La racla assolve anche alla funzione di rimescolare di continuo la sospensione producendone almeno un parziale rinnovamento all'interno degli alveoli;
- il trasferimento del liquido contenuto negli alveoli per contatto diretto, cioè mediante rotolamento senza strisciamento della detta matrice, su una sottostante superficie di una piastrina.

### 6.3.3 Flexografia

E' una tecnologia comunemente impiegata per l'applicazione di vernici polimeriche su vari substrati. Questa tecnica è impiegata nella lavorazione del vetro piano per le applicazioni di vernici a campo pieno. Lo start-up del sistema non è veloce ma una volta a regime il sistema ha un'elevata produttività.

Come in tutte le tecniche di trasferimento che comportano un contatto fisico tra l'apparato ed il substrato, le caratteristiche reologiche della sospensione rivestono una particolare importanza: la tensione superficiale del prodotto e la viscosità devono essere opportunamente studiate in funzione del substrato e del rullo applicatore.

Il problema caratteristico di questo tipo di sistema di applicazione è la tendenza alla formazione di striature longitudinali sulla superficie dovute alla delicata fase di distacco dal rullo dalla superficie su cui si fa l'applicazione. Un prodotto troppo viscoso e/o troppo essiccativo non riesce a raggiungere la stesura definitiva e tende a "congelare" la tipica trama impressa dal rullo applicatore. La soluzione a questo tipo di problemi risiede quindi nella formulazione del prodotto applicato, in questo caso deve essere cercato il miglior compromesso tra viscosità, "essiccatività" e tensione superficiale. Il successivo step di "appassimento" in forni di essiccazione, oltre ad

evitare la formazione di difetti dovuti alla deposizione di polvere svolge uno ruolo importante anche riguardo alla stesura del prodotto sulla superficie.

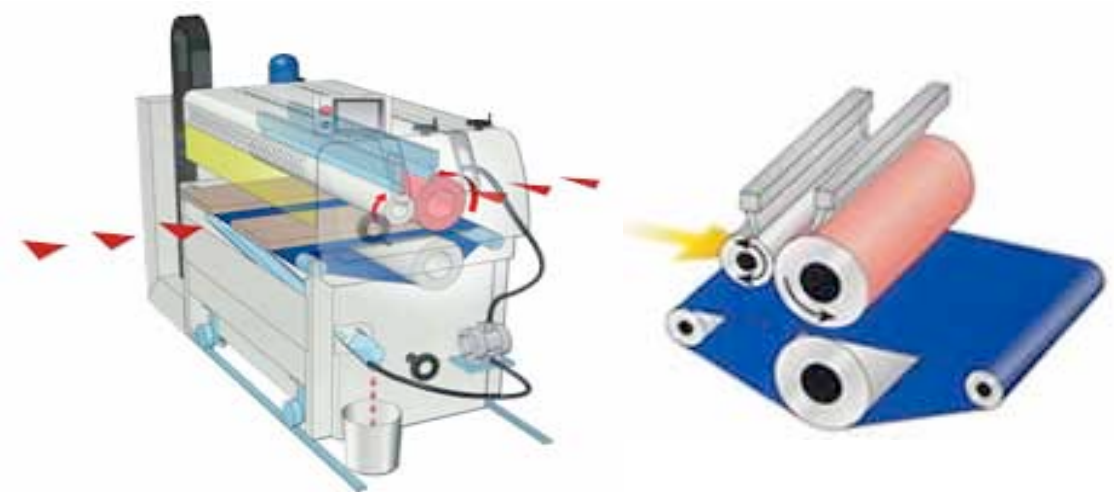


Fig.6.7. Applicatore per flexografia.

#### 6.3.4 Applicazione a Spruzzo (spray gun)

L'applicazione mediante spruzzo è da considerarsi uno dei metodi più flessibili in assoluto.

In questo caso il cambio prodotto nella linea di produzione è molto semplice e veloce, il che rende questa tecnica applicativa adatta ad essere impiegata in produzioni spot o comunque molto diversificate nel tipo di substrato e/o per la natura del materiale applicato.

Sistemi automatizzati permettono di ottenere un'elevata uniformità sulla superficie applicata ed una buona riproducibilità. Una corretta formulazione della dispersione ed un accurato "setting" della macchina permettono di diminuire l'overspraying (l'eccesso di prodotto che deve essere smaltito) in maniera significativa.

Il sistema permette di applicare sospensioni contenenti dei solventi organici basso-bollenti, i quali, grazie alla loro bassa tensione superficiale garantiscono un'ottima stesura dell'applicazione.



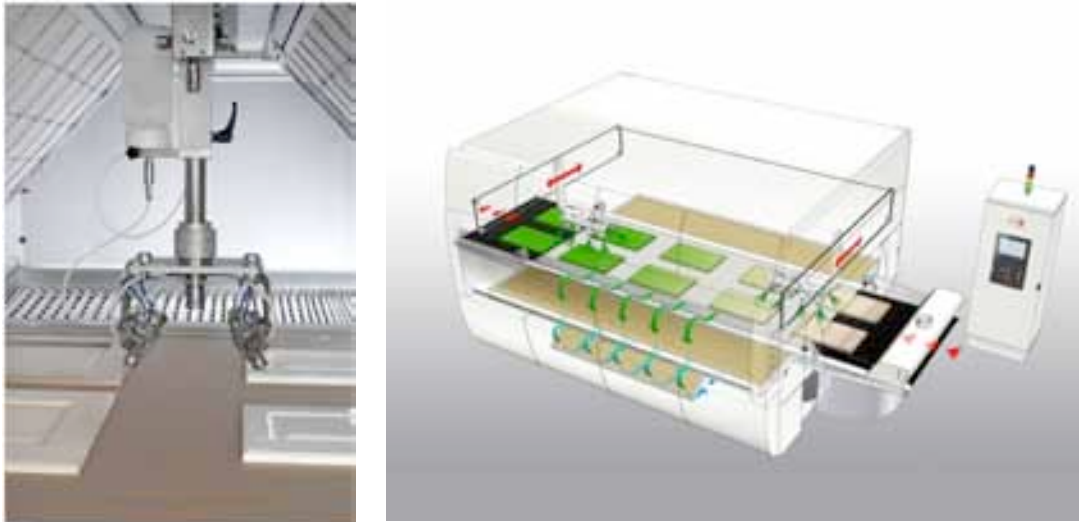


Fig.6.8. Macchine per l'applicazione a spruzzo.

### 6.3.5 Dip Coating

Il processo di dip coating è uno dei metodi usati per ottenere deposizione di film sottili su vari supporti. Nel caso di applicazione su materiali porosi si ottiene una vera e propria impregnazione. Tale metodo si rende particolarmente interessante nel caso in cui si vogliano ottenere substrati attivi ad elevata superficie specifica (figura 6.9).

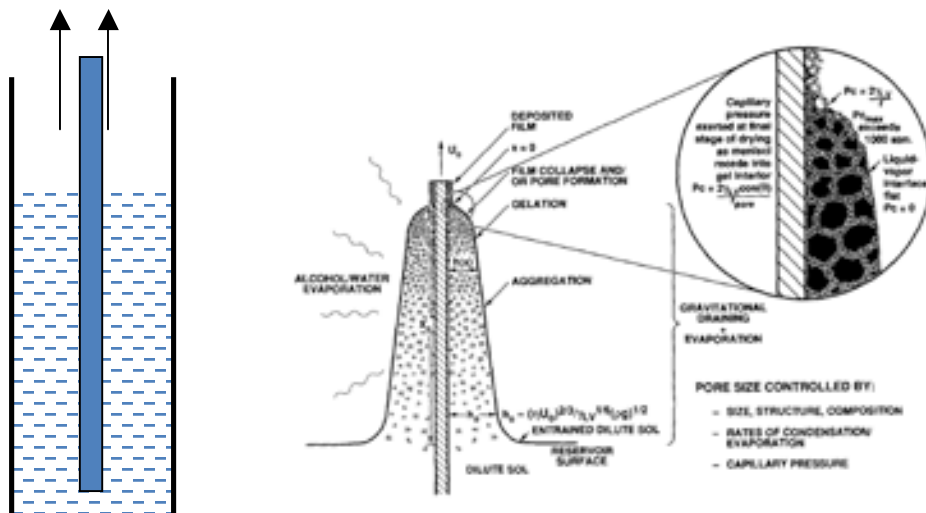


Fig.6.9. Applicazione mediante dip coating.

Il rivestimento per immersione è un processo utilizzato per depositare film sottili su un substrato solido tramite immersione di tale substrato in una vasca contenente il materiale da depositare in soluzione, a cui fa seguito la successiva rimozione e

asciugatura. Il pezzo rivestito può essere essiccato tramite essiccazione forzata o cottura. Lo spessore  $h$  del deposito ottenuto è calcolabile dall'equazione di Landau e Levich, valida per un fluido newtoniano:

$$h = \frac{0,94 \cdot (\eta \cdot u)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}}$$

dove  $\eta$  è la viscosità del liquido,  $u$  la velocità di estrazione,  $\gamma$  la tensione superficiale liquido-vapore,  $\rho$  la densità del liquido e  $g$  l'accelerazione di gravità.

Il processo del dip coating può essere generalmente schematizzato in tre fasi essenziali:

- Immersione: il substrato viene immerso nella soluzione contenente il materiale da depositare a velocità costante ed evitando brusche agitazioni.
- Permanenza a contatto della soluzione: il substrato resta fermo e completamente immerso per permettere il deposito del materiale di rivestimento.
- Estrazione: il substrato viene estratto dalla soluzione, sempre con velocità costante ed evitando brusche agitazioni. Più velocemente avviene l'estrazione, maggiore sarà lo spessore del deposito finale ottenuto.

Mediante l'utilizzo di tali tecniche si riesce a trasferire una quantità precisa di un formulato su una superficie che, in alcuni casi, è ancorato al substrato sottoponendo successivamente il trattamento ad un ciclo termico.

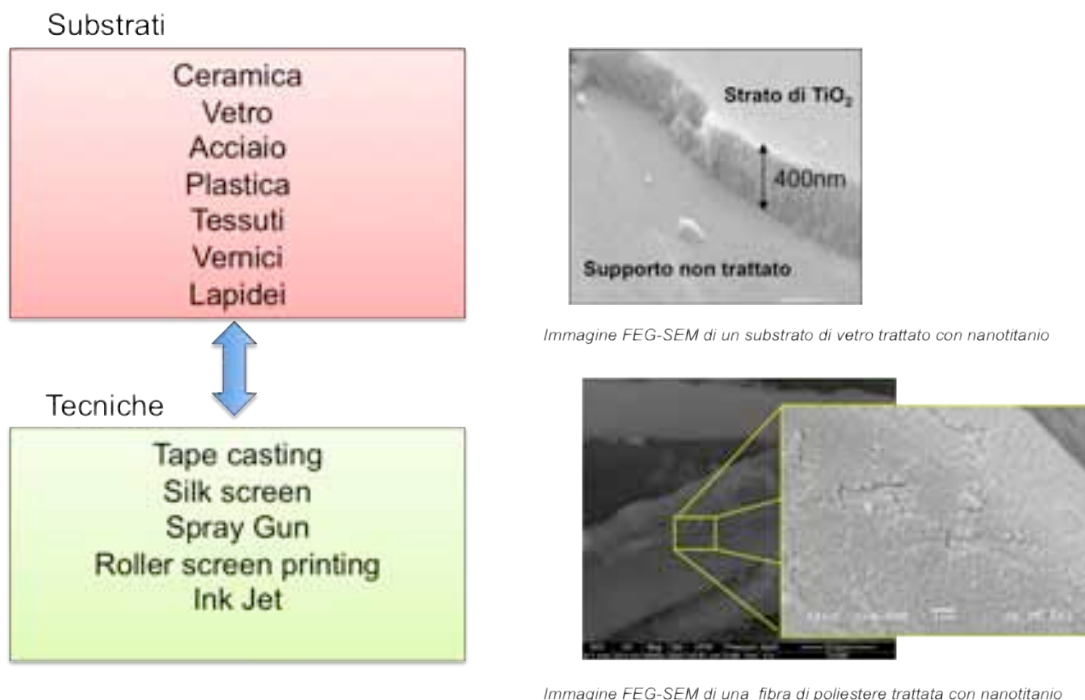


Fig.6.10. La preparazione delle nano strutture.

### 6.3.6 Spin Coating

Il Rivestimento per rotazione anche detto “Spin Coating” è una procedura utilizzata per applicare un film sottile e uniforme ad un substrato solido piano. Una quantità generalmente in eccesso di una soluzione molto diluita della specie che si vuole depositare (ad esempio, un polimero o una sospensione nanoparticellare), è depositata sul substrato, che, successivamente, è messo in rapida rotazione tramite un apposito “spin coater” (spinner), al fine di spargere il fluido sul substrato per effetto della forza centrifuga. I solventi utilizzati sono di solito molto volatili (clorobenzene, ecc.), e quindi il film si assottiglia durante il processo anche per effetto dell'evaporazione del solvente. La rotazione è fermata non appena si raggiunge lo spessore desiderato, che può andare al di sotto dei 10 nm.

Il processo dello spin coating è suddiviso in quattro fasi principali:

- Deposizione della soluzione sul substrato

Viene utilizzata una cannula o una pipetta che deposita o spruzza la soluzione sulla superficie del substrato. Solitamente si deposita un eccesso di soluzione, rispetto alla quantità effettivamente richiesta (una parte di soluzione viene infatti proiettata fuori dal disco). Il substrato è incollato al disco rotante dello “spin coater”, la pressione è quindi ridotta tramite una pompa da vuoto mentre la fase è condotta in camera chiusa per evitare dispersioni di soluzione nell’ambiente.

- Accelerazione del substrato fino alla velocità di rotazione scelta

Questa fase è caratterizzata dall'espulsione del liquido in eccesso (circa il 90% nei primi secondi dall'avvio della rotazione), dalla formazione di vortici a spirale (in presenza di sospensioni con alto numero di Reynolds) e da un alto shear rate.

- Rotazione del substrato a velocità costante

Lo strato di soluzione si assottiglia gradualmente per effetto della forza centrifuga, a cui si oppongono le forze di tipo viscoso. Il moto del fluido sul substrato diventa di tipo laminare (basso numero di Reynolds), con un basso tasso di scorrimento. La conduzione termica all'interno del fluido avviene prevalentemente per convezione (alto numero di Peclet).

- Rotazione del substrato a velocità costante ed evaporazione

In questa fase, le forze di tipo viscoso aumentano rapidamente per effetto della graduale evaporazione del solvente, finché non controbilanciano la forza centrifuga e l'assottigliamento del film termina. La conduzione termica nel fluido avviene prevalentemente per conduzione (basso numero di Peclet).

Alla fine del processo, resta circa il 10% di solvente, che viene rimosso tramite una successiva fase di annealing, un trattamento termico ad alta temperatura che permette di addensare il materiale rendendolo più compatto<sup>[118-123]</sup>.

Tra le applicazioni si possono annoverare :

- Deposizione di photoresist per litografia in micro- e nano-elettronica
- Deposizione di film polimerici isolanti in microelettronica
- Deposizione di film polimerici semiconduttori (nei semiconduttori organici)
- Rivestimento di dischi magnetici
- Rivestimento di schermi televisivi piatti
- Trattamenti Anti-Riflesso
- Compact Disks – DVD, CD ROM, ecc.

## 6.4 Caratteristiche dei substrati

Come descritto nel paragrafo precedente, si possono realizzare vari tipi di substrati funzionalizzati con biossido di titanio nanoparticellare. Le proprietà funzionali di queste superfici trattate è legato alle caratteristiche chimico-fisiche del substrato. L'effetto fotocatalitico prodotto dal coating di nano titanio sui diversi substrati è connesso al tipo di materiale di cui sono composti, oltre naturalmente alla struttura del film. E' stato osservato che superfici di vetri, gres levigati, smalti ceramici e di smalto porcellanato hanno ottime proprietà autopulenti; questo effetto è strettamente legato all'effetto super-idrofilico del coating di biossido di titanio: la diminuzione dell'angolo di contatto acqua-substrato a valori inferiori a  $5^\circ$  produce un film sottile del liquido favorendone lo scorrimento e quindi la pulizia. La formazione sotto irraggiamento di superfici autopulenti agisce in sinergia con l'effetto foto catalitico del nano anatasio

sugli inquinanti organici ed inorganici, aiutando la rimozione dei residui mineralizzati (nel caso di composti come i  $\text{NO}_x$ ) e carboniosi come nel caso delle sostanze organiche. Da un punto di vista industriale, l'effetto "self-cleaning" è molto interessante se applicato, ad esempio, alla realizzazione di grandi superfici esterne esposte agli effetti dello smog, per le quali la manutenzione può risultare difficoltosa ed economicamente gravosa. Tali rivestimenti manifestano anche attività "anti-pollution" ma la loro bassa porosità non permette alle sostanze gassose di adsorbirsi sulla superficie, condizione necessaria a favorire un aumento del tempo di contatto della sostanza inquinante con il catalizzatore.

I fenomeni fotocatalitici coinvolti nella degradazione di sostanze gassose avvengono tra fasi eterogenee, non è da trascurare quindi il fattore legato alla superficie specifica del supporto che, nel caso di materiali porosi, è assai più elevata. Nel caso in cui si voglia enfatizzare l'attività anti smog di una superficie, la scelta del substrato è di fondamentale importanza, in questo caso materiali porosi come i calcari od il marmo hanno evidenziato una elevata capacità di "de-pollution". L'applicazione su pietre naturali di nano titanio fotocatalitico svolge anche un ruolo di protettivo nei confronti dello stesso substrato inibendo lo sviluppo sulla superficie di batteri, muffe ed altri microrganismi responsabili del degrado superficiale. Questo comportamento è particolarmente importante nell'ambito della protezione di beni culturali realizzati con materiali lapidei da agenti antropici e naturali. Anche gli smalti ceramici, smalti porcellanati e materiali ceramici avanzati ad elevata porosità si rivelano molto adatti alle applicazioni per l'abbattimento degli inquinanti ambientali. L'applicazione di  $\text{TiO}_2$  su di uno smalto appositamente studiato per questo tipo d'impiego produce un substrato con elevata resistenza chimico-fisica e con una pronunciata l'attività di "de-pollution" rispetto ad un supporto tradizionale. Un esempio ancora più interessante è rappresentato dai materiali ceramici avanzati come quelli con strutture reticolari e/o alveolari, in questo caso essi possono svolgere in maniera molto efficiente il ruolo di filtri attivi impiegabili sia nella depurazione dell'aria che in alcuni fasi della depurazione dell'acqua.

Spesso la formazione di una struttura bidimensionale di  $\text{TiO}_2$  su un supporto rigido può ridurre la sua efficienza fotocatalitica. Questa diminuzione di attività è da correlare a una serie di fattori sotto riportati:

- riduzione della superficie attiva<sup>[47]</sup>
- limitato trasferimento degli inquinanti<sup>[48-50]</sup>
- presenza di impurità cationiche estranee ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) durante la deposizione del catalizzatore che porta ad un incremento di velocità di ricombinazione tra coppie elettrone-lacuna fotogenerate<sup>[51-53]</sup>.

Per questa ragione, l'utilizzo di sospensioni acquose di cristalli di nano-anatasio puro ed il controllo delle dimensioni particellari e della loro distribuzione granulometrica portano ad un miglioramento dell'efficienza foto-catalitica, oltre a ciò è molto importante scegliere la corretta tecnica applicativa in base al substrato da trattare. Possiamo riassumere le strategie per sviluppare efficienti supporti strutturati con il  $\text{TiO}_2$  nei seguenti punti

#### 1 Corretta strategia di immobilizzazione del foto catalizzatore

E' stato notato che l'applicazione su materiali ceramici e vetrosi deve far uso di cicli termici appropriati (generalmente nelle vicinanze della temperatura tura di transizione vetrosa) in modo che la nano struttura si possa fissare alla superficie rimanendo attiva. Per altri tipi di supporti come i materiali ceramici fibrosi o materiali tessili, è stato invece necessario utilizzare tecniche di impregnazione come il "dip coating" o lo "spray gun".

Nel caso di superfici plastiche è spesso necessario funzionalizzare la superficie della nano particella con gruppi chimici ( tipo  $-\text{NH}_2$  o  $-\text{COOH}$ ) per permettere un legame chimico con il substrato e quindi la sua adesione.

## 2 Incremento dell'area specifica del catalizzatore

L'ottimizzazione della superficie di contatto del foto-catalizzatore con l'atmosfera si realizza utilizzando da una parte sospensioni monodisperse di nanoparticelle prive di aggregati e di precipitati, e dall'altra utilizzando appropriati solventi e tensioattivi che permettano l'applicazione di un coating con maggiore struttura nanometrica possibile.

## 3 incremento della capacità di assorbimento e dell'area superficiale del foto catalizzatore

In questo caso si può lavorare sulla superficie del substrato aumentandone l'area superficiale. Nel corso di questo lavoro è stato notato come la micro-strutturazione delle superfici di smalti porcellanati ( ad es. rendendo poroso – cioè ad alta area specifica- uno smalto) possa portare ad un considerevole aumento della efficacia foto catalitica.

## 4 Modifica della selettività della reazione fotocatalitica.

L'opportuno drogaggio del biossido di titanio e/o l'utilizzo di applicazioni miste di nano ossidi e metalli migliorano la capacità selettiva di assorbimento di specifiche specie chimiche, aumentandone il tempo di contatto e quindi l'efficienza degradativa.

## 6.5 Caratteristiche dei catalizzatori ibridi

Nel corso di questo lavoro sono eseguiti numerosi esperimenti per ottenere un fotocatalizzatore ibrido per mezzo dell'accoppiamento del  $\text{TiO}_2$  e di materiali con buone proprietà di adsorbimento di molecole organiche. In questo modo le sostanze organiche da degradare sono concentrate sui siti superficiali attivi con un aumento significativo della foto attività. Il principio di funzionamento si basa sull'adsorbimento fisico dei reagenti sul substrato inerte, seguito dalla loro diffusione superficiale all'interfaccia tra i siti assorbenti e i siti fotocatalitici. Il primo obbiettivo si raggiunge



usando supporti con grande area specifica superficiale per un alto adsorbimento di sostanze target, mentre il secondo si raggiunge solo se la forza dell'adsorbimento è abbastanza moderata da permettere la diffusione dei substrati adsorbiti al  $\text{TiO}_2$  fotoattivato<sup>[54-56]</sup>. E' quindi di grande importanza anche la natura e le specifiche caratteristiche chimico-fisiche dei materiali ancillari. Gli effetti pratici raggiungibili con tale approccio possono essere riassunti come segue:

- 1 Gli inquinanti vengono progressivamente a concentrarsi intorno ai siti attivi di  $\text{TiO}_2$ , portando a un significativo aumento della velocità di reazione<sup>[54, 57]</sup>.
- 2 Il processo di degradazione degli inquinanti è completo, poiché si favorisce l'adsorbimento e la successiva degradazione dei composti intermedi.
- 3 Il processo di foto distruzione è efficace anche a bassi livelli di concentrazione degli inquinanti, come nel caso della purificazione di acqua<sup>[55]</sup> o dell'aria in ambienti *indoor*<sup>[58]</sup>.

Sono stati usate sostanze ad alto potenziale assorbente, come la silice<sup>[59]</sup>, l'allumina<sup>[60]</sup>, le zeoliti, i setacci molecolari mesoporosi, l'argilla (contenente  $\text{TiO}_2$ , incorporato all'interno degli spazi tra i vari strati di silico-alluminati) e i carboni attivi<sup>[54, 61, 62]</sup>.

Tra i supporti citati, il *carbone attivo* è il più forte adsorbente; le zeoliti possono attivare la separazione degli elettroni dalle buche fotogenerate grazie al passaggio elettroni fornito dalle sue bande di conduzione<sup>[63-67]</sup>, mentre la  $\text{SiO}_2$  rappresenta un filtro trasparente alle radiazioni che attivano le reazioni fotodegradative (minor rifrangenza alla radiazione UV).

I carboni attivi attivati con nano biossido di titanio sono usati per la degradazione di sostanze inquinanti in fase gassosa (rimozione della propionaldeide<sup>[54, 68]</sup>, degli ossidi di azoto  $\text{NO}_x$ , della miscela benzene-toluene-etilbenzene-xylene (BTEX)) o in reazioni in fase liquida (abbattimento del diclorometano<sup>[63]</sup>, della propizamide, del toluene<sup>[68]</sup> e

del 2-naftolo<sup>[69]</sup>), tuttavia, il suo utilizzo come supporto adsorbente per il  $\text{TiO}_2$ , non dà sempre una fotocatalisi con la più alta attività. Quando il  $\text{TiO}_2$  è ricoperto da uno strato di carbone nella fotodegradazione del blu di metilene si sono osservate un'alta efficienza

e una lunga vita del fotocatalizzatore<sup>[70,71]</sup>. La maggior efficacia, raggiunta nel trattamento dei fenoli, può essere spiegata dalla sinergia tra acidità superficiale, contenuto di carbonio e struttura cristallina della fase anatasio [72].

Si è dimostrato un effetto interessante del carbone attivo sul fotocatalizzatore a base di anatasio quando esso viene impiegato come supporto durante la sintesi di  $\text{TiO}_2$ . Dopo la co-precipitazione del materiale, il carbone è eliminato durante la fase di calcinazione con effetti benefici in termini di aumento di siti attivi rispetto alla sintesi del  $\text{TiO}_2$  puro.

La presenza di silice ( $\text{SiO}_2$ ) è efficace nella rimozione dello ione cianuro libero<sup>[74]</sup>, nella fotodegradazione dei fenoli<sup>[59]</sup>, dell'acetofenone<sup>[75]</sup>, ma perde di efficacia in soluzioni acquose<sup>[76]</sup>. L'efficienza fotocatalitica dei composti di silice-titanio è elevata, grazie alla creazione di nuovi siti attivi e all'interazione tra il titanio e il silicio, alla migliore resistenza meccanica del materiale, alla sua stabilità termica e all'elevata area superficiale esposta di  $\text{TiO}_2$ <sup>[77-79]</sup>.

Nella fotodegradazione del 4-nitrofenolo usando come catalizzatore il sistema misto  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'*allumina* agisce come co-catalizzatore. I siti superficiali dell' $\text{Al}^{3+}$  sono molto efficaci nel foto-assorbimento dell' $\text{O}_2$ , conseguentemente il biossido di titanio ha a disposizione maggiori quantità di ossigeno molecolare  $\text{O}_2$  con un aumento dell'efficienza fotocatalitica.

Le *zeoliti* sono una famiglia di minerali corrispondenti ai silicati idrati che cristallizzano generalmente nei sistemi monoclini e ortorombici ed hanno la capacità di scambiare ioni con l'ambiente esterno. Vari tipi di zeoliti sono realizzabili per via sintetica industriale. La struttura esterna delle zeoliti ha effetti decisivi nella diffusione intercrystallina e sembra limitare il trasferimento di massa nella catalisi<sup>[80, 81]</sup>.

Sono stati studiati vari metodi per favorire l'aderenza del biossido di titanio alle zeoliti: il mescolamento delle polveri attraverso agitazione meccanica<sup>[82]</sup>, le tecniche di impregnazione *sol-gel*<sup>[81]</sup>, la *chemical vapour deposition* e lo scambio cationico (i pori e i canali effettuano un'esclusione selettiva di molecole o ioni, permettendo l'intrappolamento delle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ ).

L'uso di supporti monolitici (strutture solide con canali paralleli porosi come per esempio lo  $\text{MgSiO}_4$ <sup>[83]</sup>) facilita il contatto chimico tra le specie gassose e le pareti attive aumentando la velocità della reazione fotochimica. Ciò è di estremo interesse nelle applicazioni industriali coinvolgenti grandi quantità di gas da decontaminare velocemente, con tempi di contatto di pochi secondi. Per inquinanti volatili, come il

benzene e i clorobenzeni, i supporti a setaccio molecolare facilitano le reazioni di fotodegradazione formando una grande superficie specifica per l'adsorbimento<sup>[64,65,84]</sup>. Questo tipo di supporti attivi, sembrano tuttavia non dare contributi positivi alla degradazione di inquinanti idrofili come i fenoli. La superficie idrofoba intra-strato di questo supporto<sup>[85,86]</sup> può essere vantaggiosa nel caso di assorbimento e degradazione dei composti organici in acqua come il tricloroetilene, il di-normal-butile<sup>[87]</sup>, il dietil- e il dimetil-falato, e il bisfenolo-A<sup>[88]</sup>. La natura idrofila del cloruro di vinile aiuta invece il suo adsorbimento su supporti “*silica-based*”<sup>[89]</sup>.

Un risultato interessante di modifica della selettività catalitica è stato ottenuto con una dispersione di particelle tetrapodiche di  $\text{TiO}_2$ : il materiale, usato per la decomposizione diretta a 2°C di NO in  $\text{N}_2$  o in  $\text{N}_2\text{O}$ , ha mostrato una selettività del 91% e 9%, rispettivamente<sup>[127]</sup>. Impiegando specie aggregate ottaedriche, le selettività per il processo che porta a  $\text{N}_2$  sono molto più basse, in genere comprese tra il 41 e il 25%. Ciò si spiega con la formazione, sotto irraggiamento UV, di complessi eccitati ( $\text{Ti}^{3+} - \text{O}^-$ ) e il trasferimento di elettroni dal centro  $\text{Ti}^{3+}$  nell'orbitale  $\pi$  di non legame di NO. Contemporaneamente, avviene il trasferimento di elettroni dall'orbitale  $\pi$  di legame di un altro NO verso il centro  $\text{O}^-$ . Questi trasferimenti di elettroni portano alla diretta decomposizione di due molecole di NO ( $\text{Ti}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ) in  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  anche a bassa temperatura. Un'efficiente decomposizione degli ossidi di azoto e dell'ossidazione a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  di  $\text{CH}_3\text{OH}$  o  $\text{CH}_4$  si è ottenuta con biossido di titanio mediante *ion-implantation* o tecniche di scambio, attraverso l'incorporazione degli ossidi tetraedrici del titanio all'interno delle cavità delle zeoliti e dei setacci mesoporosi.



## 7 Le sorgenti luminose

Per massimizzare il processo di fotoattivazione del  $\text{TiO}_2$  è necessario valutare sia la potenza che raggiunge il fotocatalizzatore sia la qualità della radiazione, in termini di lunghezza d'onda. L'attività fotocatalitica del biossido di titanio è legata alla formazione di coppie elettrone-lacuna a seguito dell'interazione di fotoni nella banda degli UV ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ); per avere un'attività misurabile è inoltre necessaria una potenza di circa  $25 \text{ mW/cm}^2$ . Occorre disporre quindi di un'adeguata sorgente luminosa, tra quelle disponibili sul mercato si possono ricordare:

- Lampade a incandescenza
- Lampade a scarica
- Fotodiodi/LED

Per valutare l'adeguatezza di una sorgente luminosa agli scopi del presente lavoro occorre però introdurre alcune grandezze usate in illuminotecnica<sup>[93]</sup>.

### 7.1 Grandezze fotometriche

Le principali grandezze fotometriche sono:

1. Flusso luminoso
2. Intensità luminosa
3. Emettenza luminosa
4. Luminanza
5. Illuminamento

### 7.1.1 Flusso luminoso

Rappresenta la potenza luminosa  $\varphi$  emessa da una sorgente puntiforme attraverso un angolo solido  $d\omega$ . In particolare la potenza luminosa associata a una potenza radiante  $P(\lambda)$  è data dalla quantità:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} K(\lambda)P(\lambda)d\lambda = K_{\max} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} V(\lambda)P(\lambda)d\lambda$$

(con  $\lambda_1 = 380 \text{ nm}$  e  $\lambda_2 = 780 \text{ nm}$ ), ossia dalla potenza radiante ponderata in base alla curva di visibilità (figura 7.1). Per quantificare la sensibilità visiva dell'occhio umano medio a radiazioni di differente lunghezza d'onda ma di eguale energia, è utilizzata una funzione detta fattore di visibilità,  $K(\lambda)$ . Essa è definita in maniera tale che, date due potenze raggianti  $P(\lambda_1)$  e  $P(\lambda_2)$  relative a radiazioni monocromatiche di diversa lunghezza d'onda, le sensazioni di visibilità da esse generate risultino equivalenti per intensità luminosa. Deve essere cioè verificata la seguente relazione:

$$P(\lambda_1) K(\lambda_1) = P(\lambda_2) K(\lambda_2)$$

Nella quale il fattore di visibilità è definito a meno di una costante scelta convenzionalmente. Il massimo di tale funzione, e quindi della sensazione di visibilità,  $K(\lambda) = K_{\max}$ , si ha per  $\lambda = 555 \text{ nm}$ . Per comodità si definisce inoltre un altro parametro, detto coefficiente di visibilità  $V(\lambda)$  (coefficiente spettrale di visibilità o efficacia relativa), tramite la relazione:

$$V(\lambda) = K(\lambda)/K_{\max}$$

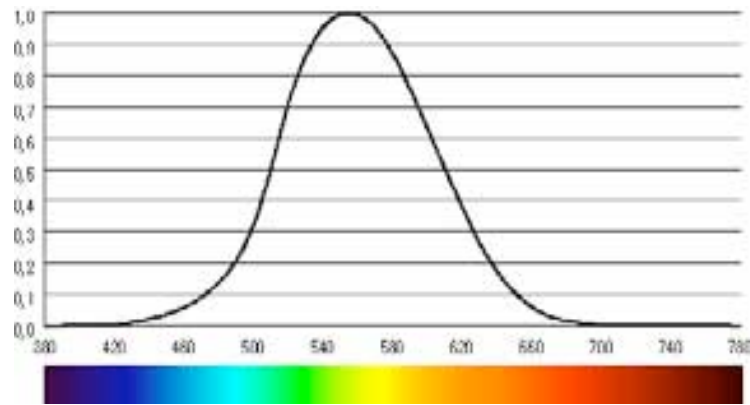


Fig. 7.1 Curva di visibilità relativa fotopica. La maggiore sensibilità dell'occhio è alla lunghezza d'onda di 555 nm (verde-giallo)

La curva di visibilità permette di trasformare l'energia radiante in modo da tener conto delle caratteristiche dell'occhio. Il fattore di visibilità consente quindi di passare da grandezze radiometriche a grandezze fotometriche; conseguentemente per la misura del flusso luminoso è definita una nuova unità di misura, il *lumen* (*lm*). La trasformazione da *watt* (potenza radiante  $P(\lambda)$ ) a *lumen* (potenza radiante corretta) si ottiene moltiplicando la distribuzione spettrale in watt per la curva di visibilità relativa ( $K(\lambda)$ ), per ogni lunghezza d'onda, sommando tutti i contributi e moltiplicando per il valore 683:

$$lumen = 683 \sum_{380nm}^{780nm} K(\lambda_i) P(\lambda_i)$$

Si può in proposito osservare che 1 W in una radiazione monocromatica di lunghezza d'onda pari a 555 nm., alla quale si verifica che  $V(\lambda)=1$ , fornisce 683 lm., mentre la stessa quantità di 1 W fornisce i solo 200 lm. in uno spettro continuo ad energia egualmente ripartita nel campo delle radiazioni visibili. Confrontando in particolare la visione *scotopica* (a bassi livelli di illuminazione, dovuta ai *bastoncelli* della retina) e quella *fotopica* (ad alti livelli di illuminazione, dovuta ai *coni*) si osserva come nella prima l'occhio umano, pur perdendo sensibilità ai colori, divenga più sensibile: infatti 1 W di radiazione a 505 nm (a cui corrisponde il massimo di sensibilità scotopica) produce 1745 lm, contro i 683 prodotti alla lunghezza d'onda di massima sensibilità nella visione fotopica (555 nm.).

### 7.1.2 Intensità luminosa

Rappresenta il flusso luminoso emesso da una sorgente puntiforme in un angolo solido elementare  $d\omega$  spiccato attorno ad una direzione  $r$  e si misura in *candele* ( $cd$ ):

$$I = \frac{d\varphi}{d\omega}$$

La *candela* è la grandezza illuminotecnica fondamentale nel Sistema Internazionale di unità di misura: conseguentemente il flusso luminoso in tale sistema è una grandezza derivata, definita come “il flusso luminoso emesso entro un angolo solido di uno steradiano da una sorgente puntiforme isotropa avente l'intensità di una candela”. Nota la distribuzione delle intensità luminose di una sorgente nelle varie direzioni  $I_\alpha$  si può calcolare quindi il flusso luminoso  $\varphi$  emesso per mezzo dell'integrale:

$$\varphi = \int_0^{4\pi} I_\alpha d\omega$$

In particolare per una sorgente isotropa, con intensità luminosa  $I$  uguale in tutte le direzioni, si ha:

$$\varphi = 4\pi I$$

Una classe particolare di sorgenti luminose è costituita da quelle che seguono la *legge di Lambert*. Per tali sorgenti l'intensità emessa lungo una certa direzione dipende solo dall'angolo formato dalla direzione stessa con la normale  $n$  al piano della sorgente secondo la relazione:

$$I_\alpha = I_n \cdot \cos \alpha$$

Per ogni sorgente luminosa è possibile tracciare un *solido fotometrico*, costituito dalla superficie che congiunge gli estremi dei vettori dell'intensità luminosa, spiccati in ogni direzione dal suo baricentro luminoso (figura 7.2). Generalmente, per le comuni lampade, il solido fotometrico presenta un asse di simmetria, per cui esso può anche ottenersi per rotazione di una sezione meridiana: l'intensità luminosa varia in tal caso



solo lungo i meridiani mentre rimane costante lungo i paralleli. In questo caso il solido fotometrico è quindi caratterizzato dalla sua sola curva d'intersezione con uno dei piani del fascio definito dall'asse di simmetria. Tale curva, che rappresenta pertanto il contorno di una sezione meridiana, costituisce la *curva fotometrica* di una sorgente. In particolare per una sorgente lambertiana il solido fotometrico è costituito da una sfera tangente alla superficie emittente.

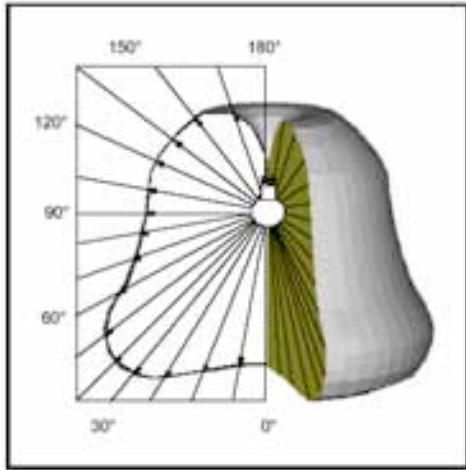


Fig. 7.2. Esempio di solido fotometrico e curva fotometrica di una sorgente luminosa.

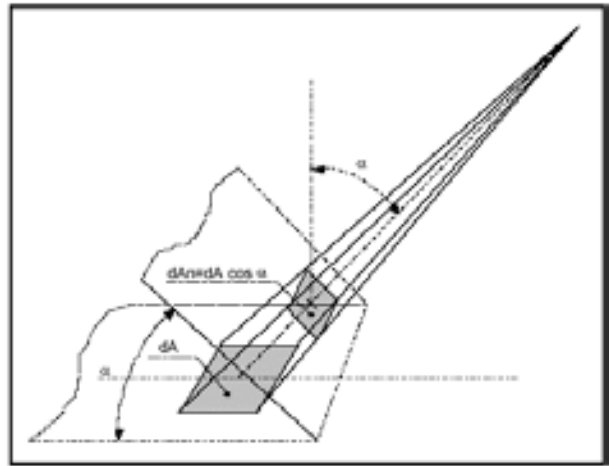


Fig. 7.3. Luminanza in un punto di una superficie.

### 7.1.3 Emettenza luminosa

L'*emittenza luminosa*  $M$  in un punto di una superficie estesa è data dal rapporto tra il flusso luminoso  $d\phi$  emesso da un elemento di superficie contenente il punto e l'area della superficie stessa e si misura in  $lm/m^2$ :

$$M = \frac{d\phi}{dA}$$

All'emittenza luminosa fa riferimento la curva di visibilità, che è definita quando la sorgente osservata ha una radianza di  $100 lm/m^2$  (visione fotopica); nella visione scotopica la radianza invece scende al di sotto di  $0.01 lm/m^2$ .

#### 7.1.4 Luminanza (o brillantezza)

La luminanza  $L$  in un punto di una superficie estesa, in una particolare direzione  $\alpha$  normale a essa, è data dal rapporto fra l'intensità luminosa  $dI$  emessa in quella direzione e la superficie emittente proiettata in un piano perpendicolare alla direzione stessa  $dA_n$  (superficie apparente vista dalla direzione  $\alpha$ ), ossia l'intensità emessa dall'unità di superficie apparente  $dA_n$

$$L = \frac{dI}{dA_n} = \frac{dI}{dA \cdot \cos \alpha} = \frac{d\varphi}{d\omega \cdot dA \cdot \cos \alpha} = \frac{M}{d\omega \cdot \cos \alpha}$$

Per superfici *lambertiane*, perfettamente diffondenti, la luminanza è costante in tutte le direzioni. In tal caso si ha:

$$L = \frac{I}{A \cdot \cos \alpha} = \cos t.$$

$$M = \int_{2\pi} L \cdot d\omega \cdot \cos \alpha = \pi I$$

L'unità di misura della luminanza è il *nit* (o  $cd/m^2$ ) o il suo sottomultiplo *stilb* (o  $cd/cm^2$ ); lo *stilb* equivale a  $10^{-4}$  *nit*. Un'unità di misura talora usata è il *lambert*, che rappresenta la luminanza di una superficie lambertiana di  $1 \text{ cm}^2$  che emetta un flusso luminoso di 1 lm. Il *lambert* equivale a  $(10^4/\pi)$  *nit*.

#### 7.1.5 Illuminamento

L'*illuminamento*  $E$  in un punto di una superficie è definito come rapporto fra il flusso luminoso  $d\varphi$  incidente su una superficie elementare  $dA$  che contiene il punto e l'area della superficie stessa. La sua unità di misura è il *lumen/m<sup>2</sup>*, detta *lux* (*lx*).

$$E = \frac{d\varphi}{dA}$$

La misura dell'illuminamento è effettuata per mezzo di *luxmetri*, apparecchi costituiti da celle fotovoltaiche contenenti un sensore a semiconduttore nel quale, se investito da luce, si genera una forza elettromotrice proporzionale alla potenza della radiazione secondo una curva di sensibilità che riproduce la curva di visibilità normale dell'occhio umano.

## 7.2 Grandezze radiometriche

Le principali grandezze radiometriche riguardano l'energia emessa da una sorgente<sup>[93]</sup>:

- Energia radiante
- Potenza radiante
- Irradiazione
- Intensità energetica
- Radianza
- Trasmittanza e Assorbanza

Di esse le prime quattro caratterizzano l'emissione della sorgente; le ultime tre caratterizzano la superficie irraggiata (radianza). La trasmittanza e l'assorbanza sono fattori caratterizzanti la superficie irraggiata.

### 7.2.1 Energia radiante

E' l'energia (E) trasportata, emessa o ricevuta per irraggiamento da un'onda elettromagnetica. L'unità di misura dell'energia radiante è, come tutte le forme di energia, il joule (J)

### 7.2.2 Potenza radiante o Flusso radiante

È la quantità di energia irradiata nell'unità di tempo. E' una potenza ( $P(\lambda)$ ) e la sua unità di misura è il *watt* (W):

$$P(\lambda) = \frac{dE}{dt}$$

### 7.2.3 Irradiazione o intensità

Se una sorgente puntiforme irraggia nello spazio, e non ci sono perdite di energia, l'intensità decresce in proporzione con la distanza dall'oggetto irraggiato. Applicando il principio di conservazione dell'energia la potenza proveniente dalla sorgente deve essere costante come:

$$P = \int I \cdot dA$$

dove  $P$  è la potenza radiante,  $I$  è l'intensità funzione della posizione e  $dA$  è il differenziale della superficie che contiene la sorgente irraggiante. Se  $P$  è costante e la superficie irraggia uniformemente in tutte le direzioni, e considerando la superficie  $A$ , la superficie di una sfera con al centro la sorgente luminosa, l'equazione diviene:

$$P = |I| \cdot 4\pi \cdot r^2$$

dove  $I$  è l'intensità sulla superficie della sfera, ed  $r$  è il raggio della sfera ( $4\pi r^2$  è l'area sfera); ricavando  $I$  si ottiene:

$$|I| = \frac{P}{4\pi \cdot r^2}$$

Si osserva che l'intensità o l'irradiazione è inversamente proporzionale al quadrato della distanza dalla sorgente luminosa. L'unità di misura dell'intensità è il  $\text{W}/\text{m}^2$ .

#### 7.2.4 Intensità energetica o radianza

L'*intensità energetica* è simile alla luminanza, ed è definita, con l'approssimazione di piccole aree e angoli solidi, come:

$$L = \frac{d^2P}{dA \cdot d\Omega \cdot \cos\theta} \cong \frac{P}{\Omega \cdot A \cdot \cos\theta}$$

dove:

L: radianza ( $\text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ )

P: flusso radiante o potenza (W)

$\theta$ : angolo tra la superficie normale e la specifica direzione.

A: area della superficie ( $\text{m}^2$ )

$\Omega$ : angolo solido (sr)

#### 7.2.5 Trasmittanza e assorbanza

La *trasmittanza* è il rapporto tra flusso trasmesso da un corpo e flusso luminoso incidente, è adimensionale. L'assorbanza è definita come il logaritmo dell'inverso della trasmittanza.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right)$$

### 7.3 Parametri caratteristici di una lampada

Per caratterizzare le prestazioni di una lampada si definiscono alcuni parametri, specificati dal costruttore, che forniscono al progettista gli elementi per il calcolo e le valutazioni economiche<sup>[93]</sup>:

- flusso luminoso
- temperatura di colore
- resa cromatica
- durata di vita
- efficienza luminosa

Per le lampade a scarica è importante inoltre specificare il valore del tempo di accensione e riaccensione. Le caratteristiche sono definite da un organo di formazione internazionale (CIE, Commission International de l'Eclairage).

#### 7.3.1 Temperatura di colore

Il colore di una radiazione luminosa emessa da un corpo ad alta temperatura è legato alla sua temperatura, quindi la tonalità di colore della luce emessa da una sorgente luminosa può essere caratterizzata per confronto con quella emessa da un corpo nero riscaldato ad una temperatura compresa fra 2.000 e 10.000 K, tramite una grandezza termica denominata *temperatura di colore*, definita come "la temperatura di un corpo nero che emette una luce dello stesso colore di quella emessa dalla sorgente considerata" (figura 7.4). Le tonalità di colore per temperature crescenti vanno dal rosso (2.000 K) al giallo, al bianco della luce solare (5.000 K) fino all'azzurro (10.000 K): pertanto la luce rossastra ha una bassa temperatura di colore, mentre la luce blu una temperatura alta. In pratica le sorgenti con temperatura di colore compresa fra 2.000 e 4.000 K emettono una luce bianca calda, cioè ricca di radiazioni rosse, mentre

quelle con temperatura di colore superiore emettono luce bianca fredda, cioè ricca di radiazioni blu. L'associazione di una temperatura di colore ad una sorgente è possibile sempre che questa abbia una distribuzione spettrale dell'energia molto simile a quella del corpo nero (luce solare, lampade ad incandescenza, candele, ecc.). Tale parametro si mostra tuttavia ancora idoneo a dare un'indicazione abbastanza significativa del colore per gran parte delle lampade a fluorescenza, mentre non risulta efficace per le sorgenti di luce colorata (come le lampade a vapori di sodio ed in generale tutte le lampade a scarica), che hanno uno spettro, spesso a righe di emissione, che si discosta notevolmente da quello continuo del corpo nero. Per scopi di illuminazione domestica o ad uso civile in genere, ogni sorgente artificiale di luce dovrebbe avvicinarsi alla temperatura di colore della luce solare diretta, poiché in questo modo la visione che si ottiene fornisce la stessa gradevole sensazione della luce naturale. Tuttavia per valori bassi dell'illuminamento, come quelli che si riscontrano spesso negli ambienti interni con illuminazione artificiale, può riuscire più riposante una luce più rossastra, cioè di minore temperatura di colore (quella che si suole indicare in linguaggio corrente come luce più *calda*). L'emissione del corpo nero è regolata dalla legge di Planck. Esso emette su tutto lo spettro, per lunghezze d'onda comprese fra 0 ed  $\infty$  e l'emissione decresce fino ad annullarsi per  $\lambda \rightarrow 0$  e  $\lambda \rightarrow \infty$ . Il massimo di emissione si ha, per la *legge di Wien*, per

$$\lambda_{\max} = \frac{2,9 \cdot 10^6}{T} \text{ nm}$$

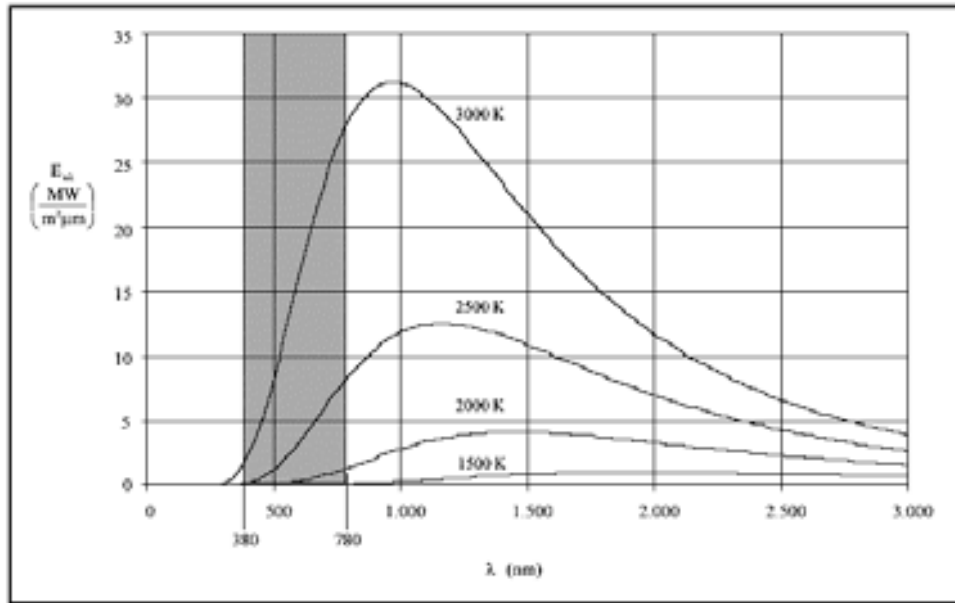


Fig.7.4. Spettro di emissione del corpo nero

Tale massimo si sposta, al crescere della temperatura, dal lontano infrarosso ( $T = 1.500 \text{ K}$ ) sempre più nel campo del visibile ( $T = 3.000 \text{ K}$ ). In particolare, affinché esso venga a cadere a  $\lambda = 555 \text{ nm}$ ., a cui corrisponde la massima sensazione di visibilità, è necessario che il filamento raggiunga una temperatura pari a  $5.225 \text{ K}$ , troppo elevata per qualsiasi materiale: pertanto nella pratica il massimo dell'emissione cade prevalentemente nel campo della radiazione infrarossa.

Qualora la banda d'interesse cada nell'UV, è evidente che la temperatura di colore dovrà essere molto alta (circa  $8000\text{--}10000 \text{ K}$ ), raggiungibile solo con plasma generati da scariche elettriche (statiche o accoppiate induttivamente con campi a radiofrequenza) in adatti gas.

### 7.3.2 Resa cromatica

La resa cromatica di una sorgente luminosa esprime la capacità di una sorgente di illuminare le superfici riproducendone fedelmente i colori: uno stesso oggetto, infatti, illuminato da sorgenti diverse, ha un aspetto a volte molto diverso. L'impressione di colore che noi percepiamo è infatti determinata dalle lunghezze d'onda dello spettro presenti nella luce incidente che poi viene riflessa dall'oggetto stesso (figura 7.5).

Se si fa riferimento ad un corpo nero di pari temperatura di colore, la distorsione prodotta nella colorazione dell'oggetto stesso da diverse sorgenti può essere valutata



in base agli scarti cromatici. In particolare la CIE ha definito un *indice di resa cromatica Ra* da attribuire alla sorgente, variabile da 0 per una luce monocromatica a 100 per un corpo nero, che si ricava da una serie di prove con un set di colori campione, illuminati prima da una sorgente luminosa di riferimento e poi dalla lampada di cui si vuole stimare la resa cromatica: più l'indice si approssima a 100, tanto più fedele risulta l'apprezzamento dei colori.

### 7.3.3 Durata di vita

La durata di vita può essere precisata ricorrendo a quattro diverse quantità<sup>[94]</sup>:

- *la vita media*, che indica il numero di ore di funzionamento dopo il quale il 50% delle lampade di un lotto in certe condizioni di prova cessa di funzionare;
- *la vita economica*, che indica il numero di ore di funzionamento dopo il quale il livello di illuminamento di una lampada è diminuito del 30%;
- *la curva media di mortalità*, che costituisce la rappresentazione grafica della percentuale di lampade funzionanti in un lotto al variare delle ore di accensione;
- *la curva di decadimento* (figura 7.6), che è data dalla rappresentazione grafica dell'andamento del flusso di emissione di una lampada, espresso in percentuale del flusso iniziale, al variare delle ore di funzionamento.

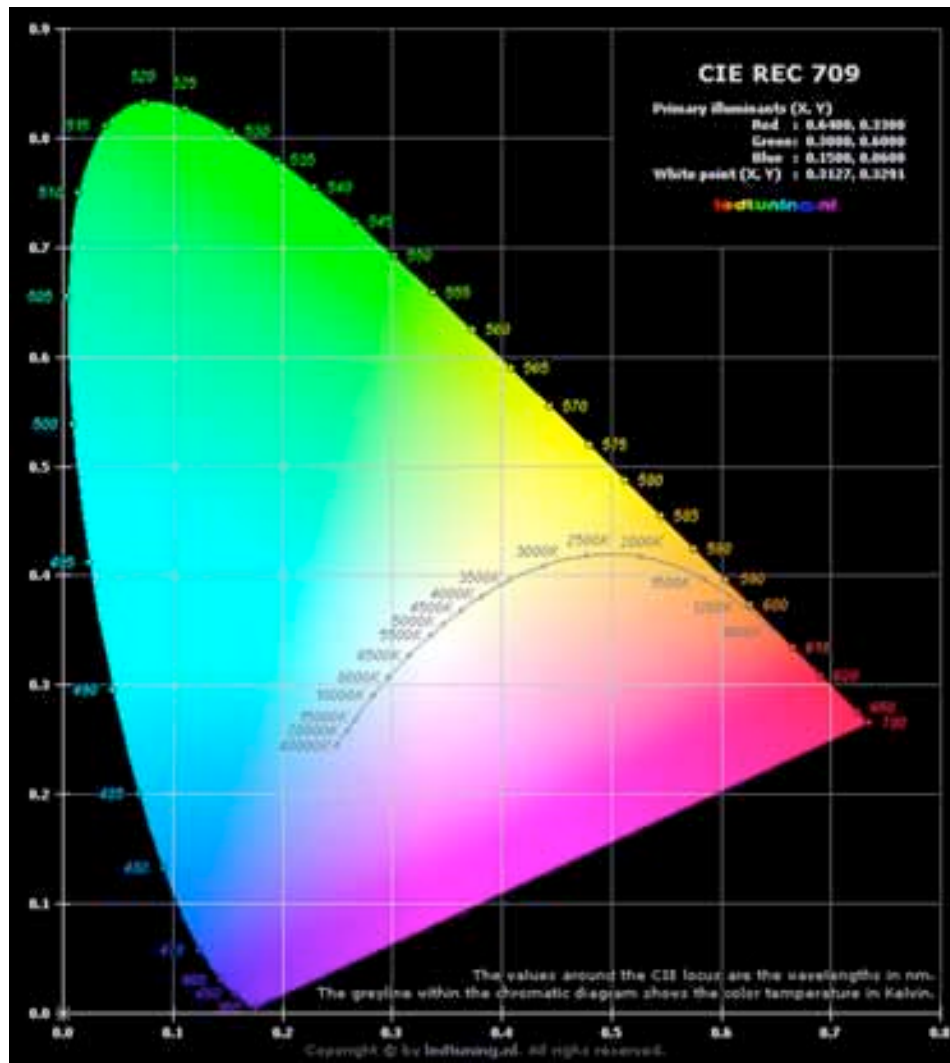


Fig. 7.5. Coordinate cromatiche e temperatura di colore sec. CIE

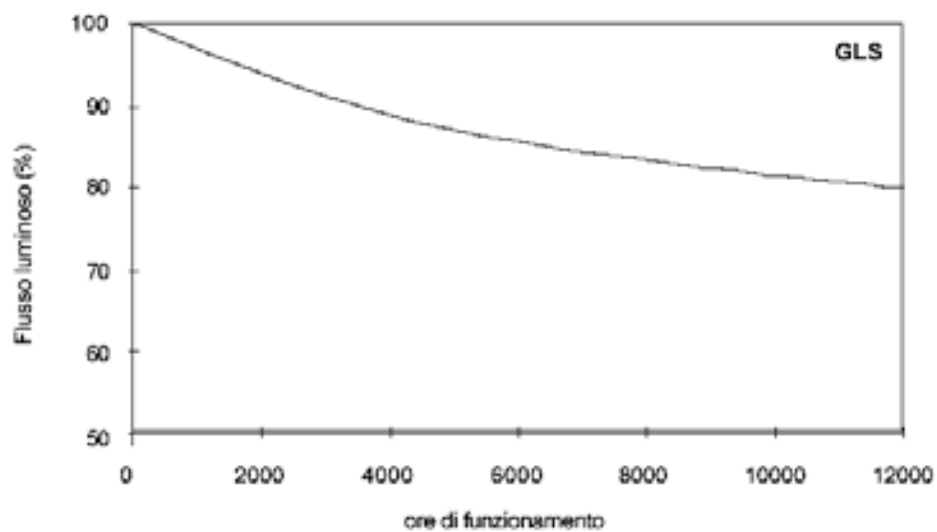


Fig. 7.6 Esempio di curva di decadimento di una lampada ad incandescenza classica (GLS)

### 7.3.4 Efficienza luminosa

L'efficienza luminosa rappresenta una misura dell'attitudine di una lampada ad emettere luce in rapporto alla potenza elettrica assorbita e viene definita mediante il rapporto tra il flusso luminoso  $\varphi$  emesso e la potenza elettrica  $P$  assorbita:

$$\eta = \frac{\varphi}{P}$$

In generale l'efficienza è tanto più elevata quanto minore è la potenza elettrica che all'interno della lampada si trasforma in calore. Tale parametro è quello più importante ai fini del risparmio energetico.

## 7.4 Sorgenti nel visibile e nell'ultravioletto

Qualsiasi sorgente luminosa trasforma l'energia elettrica che consuma in una o più delle seguenti forme di energia: chimica, termica ed elettromagnetica. Le radiazioni luminose costituiscono pertanto solo una piccola parte della potenza della sorgente.

Sulla base del diverso principio fisico su cui si basa la produzione di radiazioni luminose le lampade possono essere distinte in tre grandi gruppi (figura 7.7) [93]:

- a incandescenza
- a scarica
- fluorescenti

Nella tabella 7.1 sono presentati sinteticamente valori indicativi delle principali caratteristiche dei diversi tipi di lampade. E' evidente come le lampade a incandescenza siano caratterizzate da bassa efficienza luminosa, vita media breve, buona resa cromatica, bassa temperatura di colore, oltre ad avere, in generale, alta luminanza. Di contro le lampade fluorescenti presentano i maggiori valori dell'efficienza luminosa (i più alti sono da attribuire alle lampade al sodio), lunga

durata ma luminanza minore e resa cromatica decisamente peggiore, oltre ad essere in generale (escluso le lampade compatte) più voluminose ed a richiedere un alimentatore per il loro funzionamento. Di seguito sono illustrate alcune tipologie di lampade, con particolare riguardo alle lampade capaci di emettere radiazioni ultraviolette.

<i>Tipo di lampada</i>	<i>Efficienza luminosa (lm W)</i>	<i>Temperatura di colore (K)</i>	<i>Resa cromatica</i>	<i>Vita media (h)</i>
Ad incandescenza GLS	10-20	2700-3000	100	1000
Ad incandescenza Alogene	25-30	3200	100	2000
A scarica al sodio a bassa pressione	200	-	0	8.000-10.000
A scarica al sodio ad alta pressione	> 100	2.200-4.200	60	5.000-12.000
A scarica al mercurio ad alta pressione	35-50	2150	60	8.000-9.000
Ad alogenuri metallici e terre rare	95	3000-6000	65-80	6000
Fluorescenti	85-95	3.000-6.500	85	5.000-7.500
A luce miscelata	20-30	3.000-4.000	40-75	5.000-7.500
Ad induzione	65	3.000-4.000	>80	60.000

Tab. 7.1, Valori tipici dei principali parametri caratteristici dei diversi tipi di lampade.

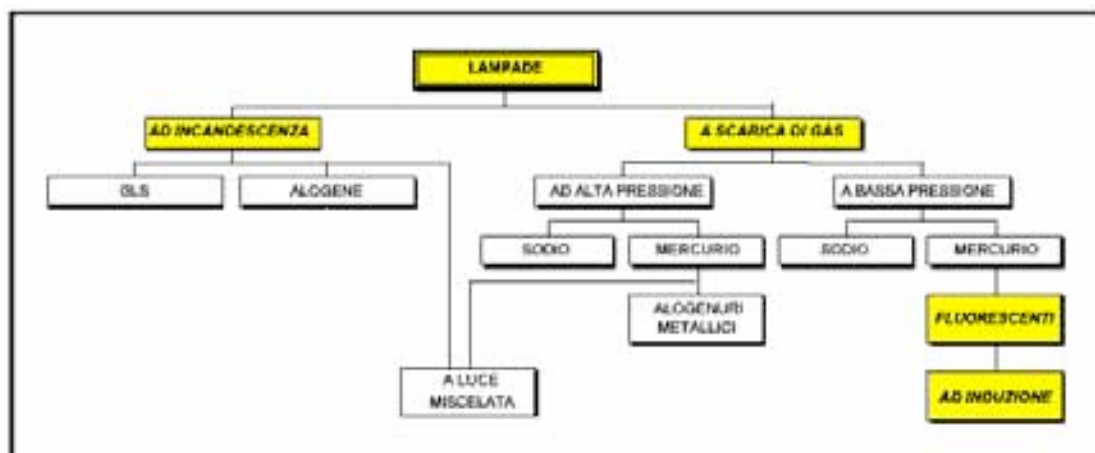


Fig. 7.7 Classificazione dei diversi tipi di lampade.

#### 7.4.1 Lampade ad incandescenza

Le lampade ad incandescenza sono storicamente le più antiche ed ancora oggi le più diffuse nel campo dell'illuminazione degli ambienti; il loro successo nel tempo è dovuto al buon compromesso che esse raggiungono fra vita media, efficienza luminosa e prezzo. Il modello più comune di lampade ad incandescenza è costituito dalle

lampade *GLS* (*General Lighting Service*). Il primo brevetto di queste lampade risale a Edison, nel 1841, ma sono state commercializzate solo nel 1880.

Queste lampade sono costituite da uno zoccolo e da un bulbo di vetro al cui interno è presente un filamento percorso da una corrente elettrica che lo riscalda fino all'incandescenza, facendogli emettere energia radiante comprendente anche le lunghezze d'onda del visibile. L'emissione del filamento è regolata dalla legge di Planck trattandosi, generalmente, di un materiale assimilabile ad un corpo nero di elevata emissività.

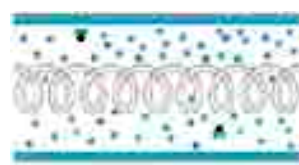
Nelle lampade attuali il filamento è costituito da tungsteno, un metallo con un punto di fusione molto elevato (3770 K), che consente di raggiungere temperature molto alte (2.700 ÷ 3.000 K), garantendo quindi emissioni ad elevata energia con lunghezze d'onda che cadono nel visibile. Nell'ampolla è inoltre presente un gas inerte, generalmente Ar o Kr (quest'ultimo più pregiato per la sua bassa conducibilità termica), aventi lo scopo di limitare la sublimazione del tungsteno. La temperatura di colore coincide con la temperatura del filamento ed è pertanto variabile da 2.700 K a 3000 K, con un'emissione in gran parte nell'IR e quasi nulla nell'UV.

### 7.4.2 Lampade alogene

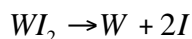
Uno sviluppo delle lampade ad incandescenza è rappresentato dalle *lampade alogene*, nelle quali viene inserita una miscela gassosa all'interno del bulbo comprendente una piccola quantità di gas alogeno (generalmente iodio, bromo o cloro), il gas ha il compito di contrastare l'evaporazione del tungsteno. La presenza di tali sostanze, in aggiunta ai gas inerti, consente l'instaurarsi di un ciclo rigenerativo del tungsteno dato dalle seguenti reazioni:



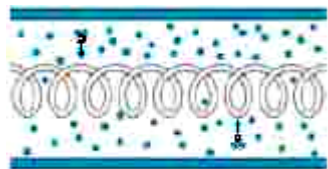
Formazione vapori di W



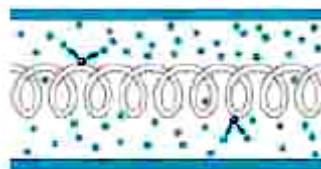
Formazione di vapori di W e alogeno



a 2800K



Formazione di alogenuro di W verso il filamento



Il W si deposita sul filamento e libera alogeni

Fig.7.8 Meccanismo di funzionamento di una lampada alogena

Nella zona della lampada a più bassa temperatura i vapori di tungsteno che si liberano dal filamento si combinano chimicamente con lo iodio presente, formando ioduro di tungsteno gassoso ( $WI_2$ ) o altri composti analoghi. Tale composto, migrando verso la zona del filamento caldo, si scompone quindi nei suoi elementi dando luogo alla formazione di tungsteno metallico che si deposita nuovamente sul filamento. In tal modo la gran parte del tungsteno sublimato è nuovamente depositata, rallentando notevolmente sia il processo di erosione del filamento che quello della deposizione sull'interno dell'ampolla.

In tali condizioni il filamento può essere attraversato da una corrente più intensa, consentendo di raggiungere alte temperature ( $\sim 3200$  K) e conseguentemente flussi luminosi più elevati (in questo caso è tuttavia necessario che il bulbo venga realizzato con vetro al quarzo, per la sua capacità di sopportare le alte temperature e gli elevati shock termici). L'efficienza luminosa è quindi accresciuta fino a valori di 25-30 lm/W così come la temperatura di colore (luce più bianca). L'indice di resa cromatica è pari a 100, la vita media è di 2000 ore e il flusso luminoso finale pari al 94% di quello iniziale. Queste lampade presentano tuttavia una limitata emissione nel campo UV.

Per le loro particolari caratteristiche, queste lampade trovano applicazione sia nell'illuminazione di interni che in quella esterna di grandi spazi, per riprese fotografiche, nei fari degli autoveicoli, ecc.

### 7.4.3 Lampade a scarica di gas

Nelle lampade a scarica, la produzione di luce è causata dall'emissione di radiazioni luminose da parte di un gas preventivamente eccitato: quando un elettrone ritorna nella sua orbita stabile è emesso un quanto di energia luminosa pari alla differenza di energia fra i due stati. L'eccitazione consiste nell'allontanamento dall'orbita stabile degli elettroni verso orbite più esterne causato da fonti energetiche esterne come fotoni ad alta energia o altri elettroni accelerati da un campo elettrico.

Essendo le orbite elettroniche definite, i salti energetici sono anch'essi definiti e caratteristici del gas che riempie l'ampolla; ad una fissata energia corrisponde pertanto una ben definita lunghezza d'onda e quindi un preciso colore (figura 7.9). Conseguentemente queste sorgenti emettono una luce composta da radiazioni caratteristiche del gas e lo spettro è discontinuo (a righe).

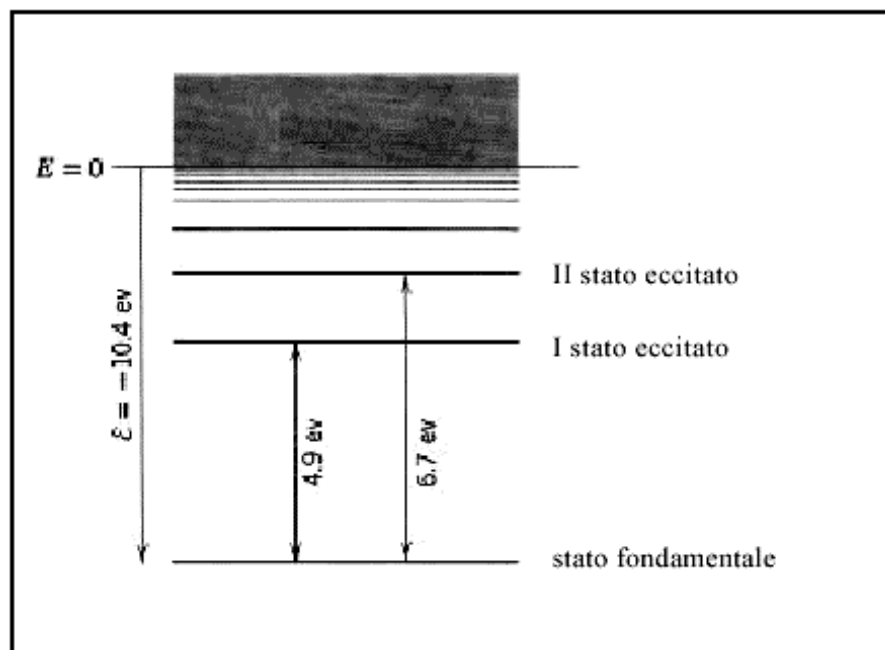


Fig. 7.9. Livelli energetici dell'atomo di mercurio interessanti le principali emissioni spettrali nel campo dell'UV

A differenza delle lampade a incandescenza, nelle quali la luce emessa può essere considerata come un sottoprodotto della trasformazione dell'energia elettrica in energia termica, in quelle a scarica la luce è ottenuta per trasformazione diretta dell'energia elettrica in energia luminosa. Per questo motivo esse sono caratterizzate da un'efficienza luminosa notevolmente maggiore rispetto a quelle a filamento,

variabile da 35 a 200 lm/W. Anche la vita media è superiore a quella delle lampade a incandescenza e varia da 5000 a 12000 ore a seconda del tipo di lampada. Per contro queste lampade non rispondono altrettanto bene ai requisiti di resa cromatica.

Sono costituite da un contenitore, generalmente di vetro o quarzo, nel quale si trova una sostanza allo stato gassoso a un'opportuna pressione (generalmente sono vapori metallici: in particolare sodio, le cui radiazioni emesse cadono nello spettro visibile; mercurio, con emissione nello spettro UV; xenon o altri gas rari, con emissione ancora nello spettro UV). Due elettrodi completano lo schema costruttivo. A seconda del valore della pressione del tubo di scarica, questo tipo di lampada si divide inoltre nei sottogruppi ad alta ed a bassa pressione. Il *mercurio* a bassa pressione presenta solitamente uno spettro di emissione costituito da un paio di righe situate nell'ultravioletto (254 e 185 nm.), mentre nei dispositivi ad alta pressione si manifestano altre righe nel campo del visibile (blu, verde); con l'ulteriore aumento della pressione le righe si allargano in bande e lo spettro di emissione diviene del tipo continuo, seppur mancante delle lunghezze d'onda corrispondenti al rosso. Le lampade a bassa pressione non sono quindi usate per illuminazione, ma per particolari operazioni tecnologiche che richiedono l'uso della radiazione UV. Le lampade a vapori di mercurio ad altissima pressione (3.5-10 MPa), hanno luminanze elevatissime (100.000 stilb) e sono utilizzate soprattutto in laboratori scientifici (figure 7.10 e 7.11). L'efficienza nelle lampade a vapori di mercurio ad alta pressione è relativamente bassa e va da un minimo di 35 lm/W ad un massimo di 50 lm/W. Anche l'indice di resa cromatica ( $R_a = 60$ ) e la temperatura di colore (2150 K) sono relativamente bassi e ciò spiega, assieme a considerazioni ambientali-tossicologiche relative all'uso del mercurio, l'attuale scarso impiego di queste lampade nell'illuminotecnica (nel caso dell'illuminazione stradale esse sono state quasi totalmente sostituite da quelle a vapori di sodio). Altre lampade a scarica utilizzano infine un'atmosfera di *xenon*, che consente di ottenere spettri di emissione che riproducono, con buona approssimazione, nel campo del visibile, quello della radiazione solare. Ne consegue una resa dei colori fedele, cosicché tali lampade sono impiegabili per l'illuminazione sia di ambienti interni che esterni. Lo xenon presenta anche una forte emissione nell'UV, con numerose righe nel range spettrale tra 200 e 300 nm.





Fig.7.10. Lampada a vapori di mercurio ad altissima pressione.

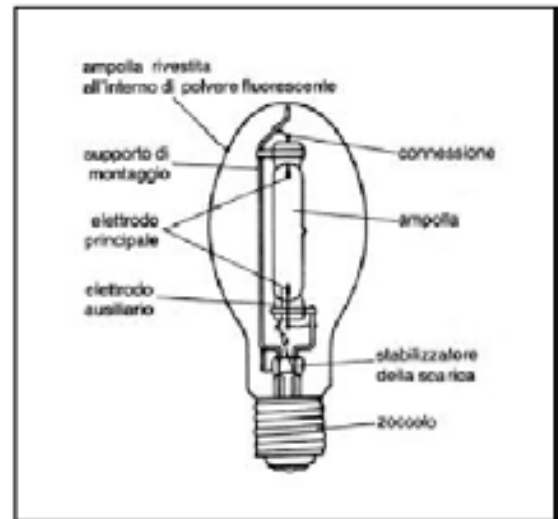


Fig. 7.1. Lampada fluorescente a bulbo a vapori di mercurio

#### 7.4.4 Lampade fluorescenti

Sono lampade da illuminazione che sfruttano l'emissione di radiazioni nell'ultravioletto da parte di alcuni gas e vapori (prevalentemente mercurio) utilizzati nei tubi di scarica. Viene qui sfruttato il fenomeno della *fluorescenza*, proprietà che hanno alcune sostanze (fosfori) di assorbire le radiazioni elettromagnetiche di piccola lunghezza d'onda e di riemettere l'energia relativa sotto forma di radiazioni di lunghezza d'onda maggiore. L'emissione cessa entro un tempo molto breve ( $10^{-8}$  s) dalla cessazione della radiazione eccitatrice. Questo fenomeno consente il recupero dell'energia emessa dalle lunghezze d'onda fuori dal range visibile, permettendo così la correzione del colore della luce emessa, con una resa cromatica molto elevata.

La superficie interna dell'involucro di vetro viene trattata con osso-solfuri, alluminati, tungstati, fosfati e silicati di Ca, Mg, Zn, associati a metalli pesanti quali il rame o l'antimonio, (figura 7.11). Il colore della luce risultante varia con la natura dei fosfori ed anche secondo la natura degli attivatori, e va dal bianco caldo ( $\sim 3000$  K), che si avvicina maggiormente al colore della luce emessa dalle lampade ad incandescenza, fino al bianco-azzurro della luce diurna (temperatura di colore  $\sim 6500$  K). Le lampade fluorescenti tubolari sono invece generalmente riempite di argon, con l'aggiunta di una piccola quantità di mercurio, allo scopo di facilitare l'innesco della scarica. Caratteristica comune di tale tipo di lampada è la bassa luminanza della superficie

emittente ( $4000\sim7000\text{ cd/m}^2$ ). Tale proprietà rende talvolta possibile l'uso di queste sorgenti senza schermatura alla vista diretta per evitare l'abbagliamento, come invece è necessario con le lampade di altro tipo. L'efficienza luminosa risulta generalmente molto elevata ( $85\text{-}95\text{ lm/W}$ ) e la vita media è di ca. 10000 ore, mentre il flusso luminoso finale risulta pari all'85% di quello iniziale. L'indice di resa cromatica è compreso fra 85 e 95. Negli ultimi anni sono state prodotte lampade fluorescenti di piccole dimensioni che si collocano sullo stesso segmento di mercato delle lampade ad incandescenza, (offrono sostanzialmente la stessa qualità cromatica della luce con valori di  $R_a = 85$ ), consentendo però notevoli risparmi energetici. Il loro costo, ancora elevato rispetto alle lampade a incandescenza, viene compensato da una maggiore efficienza (da 50 ad  $80\text{ lm/W}$ ) ed una vita media più lunga (6000 h). È evidente che questo tipo di lampada, proprio per il suo funzionamento, non si presta come sorgente UV.

#### 7.4.5 Lampade a luce miscelata

Sono lampade fluorescenti con un bulbo a vapori di mercurio nelle quali è presente un filamento di tungsteno collegato in serie al tubo a scarica (figura 7.12). Il filamento, emettendo per incandescenza con il suo spettro continuo ricco di radiazioni di grande lunghezza d'onda, dà un utile contributo alla produzione di flusso luminoso e migliora la resa dei colori.

I valori dell'efficienza luminosa sono intermedi tra quelli delle lampade ad incandescenza e quelli delle lampade fluorescenti ( $20\text{-}30\text{ lm/W}$ ), la temperatura di colore si aggira sui  $3000\text{-}4000\text{ K}$ , l'indice di resa cromatica va da 40 a 75 e la vita media da 5000 a 7500 ore.

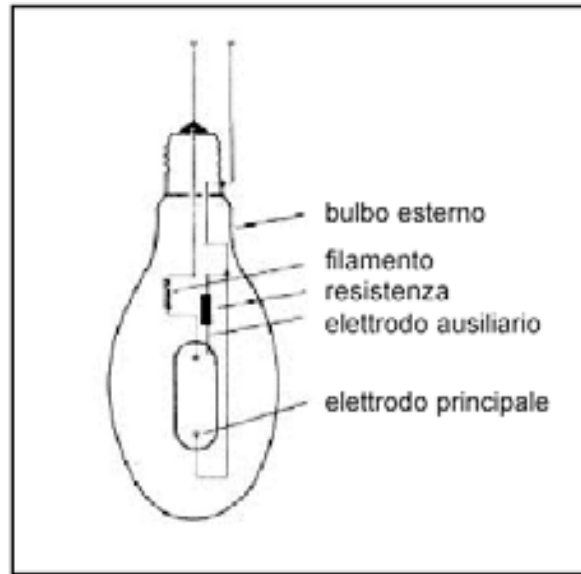


Fig. 7.12 Lampada a luce miscelata.

## 7.5 Sorgenti LED

Il LED (Light Emitting Diode, diodo emettitore di luce) è un dispositivo che sfrutta le proprietà ottiche di alcuni materiali semiconduttori per produrre fotoni a partire dalla ricombinazione di coppie elettrone-lacuna (figura 7.13). Gli elettroni e le lacune sono iniettati in una zona di ricombinazione attraverso due regioni del diodo drogate con impurità di tipo diverso, e cioè di tipo  $n$  per gli elettroni e  $p$  per le lacune. Il colore della radiazione emessa è definito dalla distanza in energia tra i livelli energetici di elettroni e lacune e corrisponde tipicamente al valore della banda proibita del semiconduttore in questione<sup>[95]</sup>.

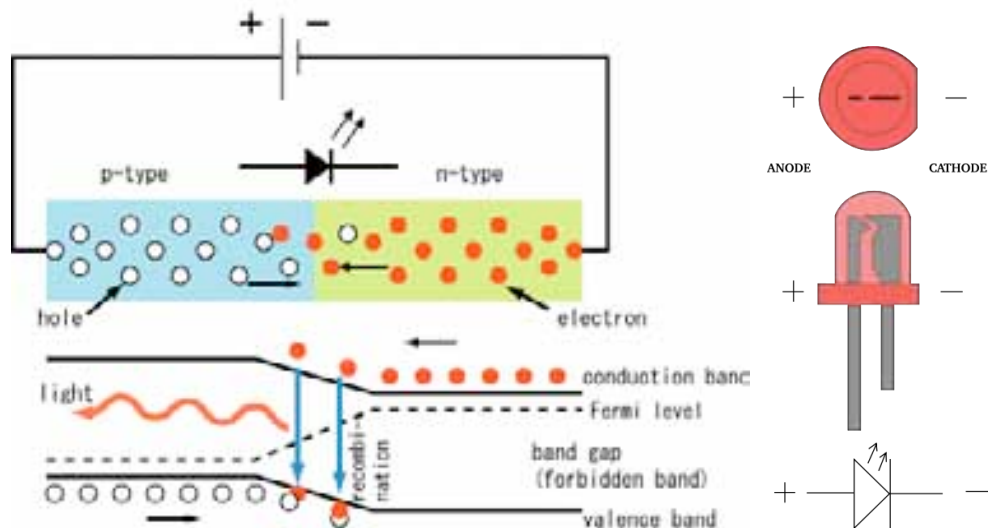


Fig. 7.13 LED. Principio di funzionamento (a sinistra). Aspetto fisico e simbolo circuitale (a destra).

### 7.5.1 Materiali e colori

I LED sono uno speciale tipo di diodi a giunzione p-n, formati da un sottile strato di materiale semiconduttore drogato. Quando sono sottoposti ad una tensione diretta per ridurre la barriera di potenziale della giunzione, gli elettroni della banda di conduzione del semiconduttore si ricombinano con le lacune della banda di valenza rilasciando energia sufficiente per produrre fotoni. A causa dello spessore ridotto del chip un ragionevole numero di questi fotoni può essere emesso come luce. I LED sono formati da GaAs (arseniuro di gallio), GaP (fosfuro di gallio), GaAsP (fosfuro arseniuro di gallio), SiC (carburo di silicio) e GaInN (nitruro di gallio e indio). L'esatta scelta dei semiconduttori determina la lunghezza d'onda dell'emissione di picco dei fotoni, l'efficienza nella conversione elettro-ottica e quindi l'intensità luminosa in uscita.

Anche se è cosa poco nota, i LED sono "macchine reversibili", infatti se la loro giunzione viene esposta direttamente ad una forte fonte luminosa o ai raggi solari, ai terminali appare una tensione, dipendente dall'intensità della radiazione e dal colore del led in esame (massima per il blu). Questa caratteristica è sfruttata nella realizzazione di sensori, per sistemi di puntamento (inseguitori solari) di piccoli impianti fotovoltaici o a concentrazione.

I LED convenzionali sono composti da vari materiali inorganici che producono un'ampia gamma di radiazioni che coprono lo spettro dal vicino IR al lontano UV. Con

tale varietà di colori disponibili è possibile realizzare matrici di LED multicolori in grado di rappresentare anche tonalità cromatiche non convenzionali<sup>[95]</sup>.

<i>Materiale</i>		<i>Colore</i>
AlGaAs	arseniuro di gallio e alluminio	rosso ed infrarosso
GaAlP	fosfuro di gallio e alluminio	verde
GaAsP	fosfuro di gallio e arsenico	rosso, rosso-arancione, arancione, giallo
GaN	nitruro di gallio	Verde smeraldo, blu; anche bianco, se presente un pozzo quantico in AlGaN
GaP	fosfuro di gallio	rosso, giallo e verde
ZnSe	selenuro di zinco	blu
InGaN	nitruro di gallio e indio	450–470 nm blu-verde, blu, vicino UV
InGaAlP	fosfuro di indio, gallio e alluminio	rosso-arancione brillante, arancione, giallo, verde
SiC *	carburo di silicio	blu
DLC (C)	Diamond Like Carbon	ultravioletto
Si *	silicio micro o monocristallino	blu (in sviluppo)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	allumina “zaffiro”	blu
AlN, AlGaN, AlGaInN	nitruro di alluminio; nitruro di alluminio e gallio; nitruro di alluminio, gallio e indio	dal vicino al lontano UV (fino a 210nm <sup>[96]</sup> )

\*: come substrato

Tab. 7.2. Materiali componenti i LED e rispettive radiazioni prodotte

Di particolare interesse per il presente lavoro, sono i sistemi in grado di fornire fotoni UV basati su nitruri e arseniuri vari di alluminio, gallio, indio. A titolo esemplificativo si riportano le lunghezze d’onda:

InGaAs	395 nm.
InGaN	375 – 390 nm.
GaN	365 – 370 nm.
AlGaN/GaN	250 – 365 nm.

Tab. 7.3. Lunghezze d’onda dei LED UV.

Inoltre, la caduta di tensione dei LED è relazionata al colore della luce emessa, come riportato nella seguente tabella:

<i>Tipologia LED</i>	<i>Caduta di</i>
<i>Colore</i>	<i>tensione <math>V_i</math> (<math>V_{cc}</math>)</i>
Infrarosso	1,3
Rosso	1,8
Giallo	1,9
Verde	2,0
Arancio	2,0
Flash blu/bianco	3,0

Tab. 7.4. Valori della caduta di tensione in funzione del colore della radiazione emessa

I LED che emettono radiazioni a più bassa  $\lambda$  (dal blu agli UV) sono una scoperta relativamente recente. Sebbene siano stati previsti già negli anni '70 del secolo scorso, solo dalla metà degli anni '90 hanno iniziato ad essere prodotti con facilità e ad essere disponibili sul mercato. La loro regione attiva consiste in uno o più pozzi quantici presenti nel materiale InGaN, inframmezzati in una struttura a sandwich tra spessi strati di GaN, detti strati di cladding. Variando la frazione relativa di InN/GaN nel pozzo, l'emissione luminosa varia dal violetto all'ambra. Il AlGaIn può essere usato per realizzare cladding e pozzi quantici di LED UV, variando il tenore di AlN, ma i dispositivi non hanno mai raggiunto l'efficienza e l'affidabilità dei sistemi InGaN/GaN a luce blu/verde. Con pozzi in GaN, opposti a pareti in InGaIn o AlGaIn, vengono emessi fotoni nel vicino UV (near-UV, 375 – 395 nm., ma possono raggiungere i 350 – 370 nm.). Questi LED hanno costi molto ridotti.

Dispositivi basati su LED near-UV sono da tempo disponibili sul mercato; un comune utilizzo è la sostituzione delle lampade a luce nera (o lampade di Wood, Hg a bassa pressione) nei dispositivi destinati ad identificare la presenza di particolari vernici fluorescenti agli UV come misura anticontraffazione di documenti e banconote.

Lunghezze d'onda più corte sono raggiungibili con diodi più costosi, ma comunque commercialmente disponibili per  $\lambda$  fino a 247 nm<sup>[96]</sup>. Poiché la sensibilità agli UV dei microorganismi dipende approssimativamente dallo spettro di assorbimento del DNA (con un picco a circa 260 nm, per il quale si ha rottura della catena), i LED emettenti radiazioni UV a 250 – 270 nm sono ritenuti ottimi candidati per la realizzazione di dispositivi per la disinfezione e la sterilizzazione. Recenti studi hanno mostrato che anche i LED UV-A (365 nm), già disponibili sul mercato hanno un'efficace attività

batteriostatica e battericida<sup>[97]</sup>. Lunghezze d'onda minori (fino a 210 nm) sono state raggiunte solamente in laboratorio con LED in AlN<sup>[98]</sup>.

### 7.5.2 Impieghi e caratteristiche illuminotecniche

I LED, una volta usati solo come segnalatori, sono sempre più utilizzati in ambito illuminotecnico in sostituzione di alcune sorgenti di luce tradizionali, sia nel settore domestico/civile sia in ambito dell'*automotive*.

Il loro utilizzo nell'illuminazione domestica, in sostituzione di lampade a incandescenza e alogene o fluorescenti compatte (comunemente chiamate a risparmio energetico), è oggi possibile grazie alle caratteristiche illuminotecniche che nel tempo hanno raggiunto. Molto spesso i LED sono usati con guide d'onda ottiche (fibre ottiche) per realizzare sistemi di illuminazione estremamente flessibili, sia in termini meccanici che operativi. Fondamentalmente il limite dei LED per applicazioni illuminotecniche è la quantità di luce emessa (flusso luminoso) che nei modelli di ultima generazione per uso professionale si attesta intorno ai 120 lm. ma che nei modelli più economici raggiunge solo i 20 lm. Una lampadina ad incandescenza da 60 W emette un flusso luminoso di circa 550 lumen. Inoltre i LED più luminosi sono ancora quelli a luce fredda con resa cromatica relativamente bassa. Il loro utilizzo diventa invece molto più interessante in ambito professionale dove il rendimento di 40-60 lm/W li rende una sorgente interessante. Come termine di paragone basti pensare che una lampada ad incandescenza ha rendimenti di circa 20 lm/W, mentre una alogena di 25 lm/W ed una fluorescente lineare fino a 104 lm/W. Altro loro limite nell'illuminazione funzionale è che le loro caratteristiche di emissione e durata sono fortemente condizionati dalle caratteristiche di alimentazione e dissipazione. Diventa dunque difficile individuare rapporti diretti tra le varie grandezze, tra le quali entra in gioco anche un altro parametro, ovvero l'angolo di emissione del fascio di luce, che può variare in un range di circa 4° a oltre 120°.





## 8 I sistemi per il trattamento fotocatalitico dei gas

L'utilizzo di sistemi a base di  $\text{TiO}_2$  per il trattamento di atmosfere inquinate da sostanze organiche e da ossidi di azoto (PCO) per mezzo di un'ossidazione fotocatalitica è ampiamente documentato in bibliografia.

E' stato dimostrato che trattando lastre di vetro ricoperte (figura 8.1) mediante spin coating con un gel di  $\text{TiO}_2$  calcinato a  $700^\circ\text{C}$ , si ha una buona efficienza fotocatalitica nella rimozione di due inquinanti organici quali tricloetilene e toluene<sup>[105]</sup>. Fibre di vetro trattate per dip-coating con una soluzione di isopropossido di titanio, etanolo e polietilenglicole, calcinata a  $450^\circ\text{C}$  per 2 ore, riescono a degradare in 38 minuti il 60-73 % di inquinanti organici quali benzene, toluene, etibenzene, o-Xilene, se irraggiati con lampada UV-A con un'umidità di 2100 ppmv (figura 8.2).

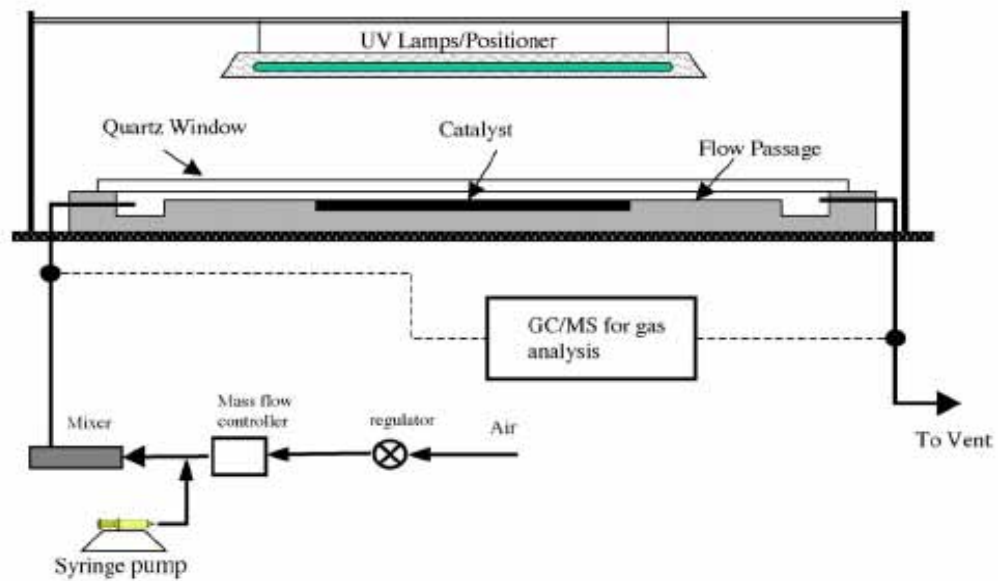


Fig.8.1. Schematizzazione sistema di trattamento aria con lastre di vetro ricoperte da  $\text{TiO}_2$ .

Fotodegradazione dei BTEX utilizzando T1,T2 e P25 come fotocatalizzatori					
Umidità (ppmv)	Tipo	Conversione %			
2100		Benzene	Toluene	Etil-benzene	Orto-xilene
	T1	37.4	62.8	72.1	75.2
	T2	27.2	52.1	66.1	69.5
	P25	29.3	56.7	69.3	72.1
22000	T1	20.6	22.8	27.4	30.7
	T2	5.3	6.1	13.2	15.9
	P25	8.1	9.5	13.6	18.9

Fig. 8.2. Degradazione di Toluene, Benzene, Etilbenzene e Xilene, con fibre trattate con biossido di titanio per via sol-gel (T1 e T2), e utilizzando particelle micrometriche preformate.

Come possiamo osservare nella figura 8.1, i fotoreattori realizzati presentano camere di reazione estremamente ridotte, questo fatto se da una parte li rende ottimi strumenti da laboratorio dall'altra non riescono a fornire dati consistenti con modelli reali. Una delle ragioni che ci hanno spinto a progettare e sviluppare il sistema fotocatalitico oggetto di questo lavoro è stata infatti l'esigenza di fornire uno strumento che potesse fornire dei dati omogenei e scalabili su materiali e su volumi il più vicino possibile alle reali condizioni di utilizzo.

In commercio si possono trovare delle fibre di vetro trattate con  $\text{TiO}_2$  da utilizzare in sistemi per la filtrazione d'aria domestica (Quartzel® Photocatalytic substrates). (Figura 8.3).

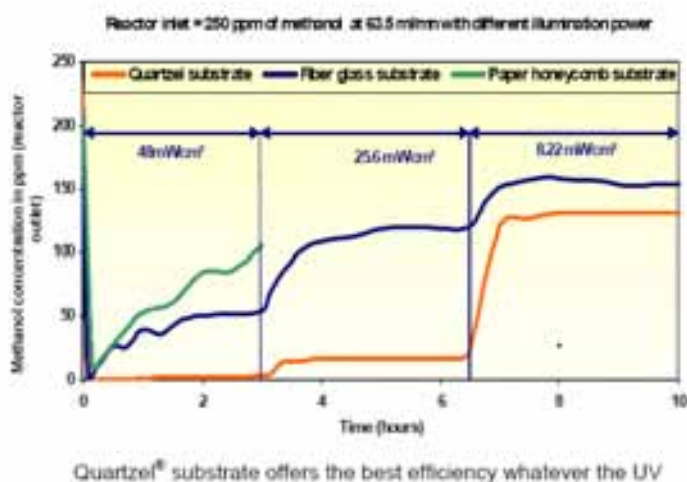


Fig. 8.3. Efficienza delle fibre quartzel nell'abbattimento di metanolo.

In letteratura è riportato che materiali ceramici porosi come quelli a base di  $\alpha$ -allumina, ricoperti con  $\text{TiO}_2$  (figura 8.4) permettono la degradazione di blu di metilene<sup>[112,113,115]</sup>.

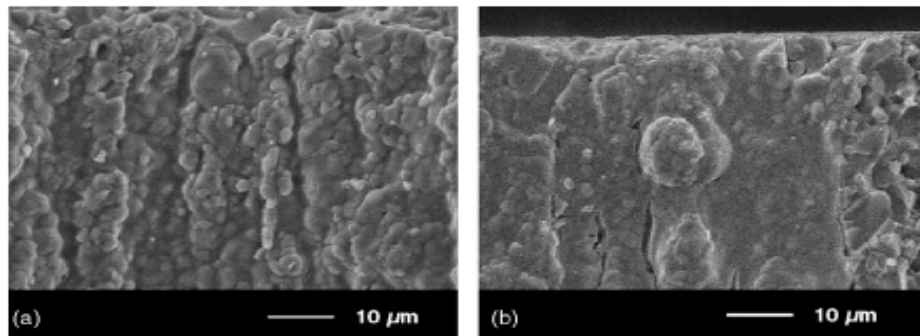


Fig. 4. SEM images of  $\text{TiO}_2$ -coated porous ceramic disk prepared from: (a) TA/FVP solution; (b) titania sol.

*Fig 8.4. Micrografia SEM di materiale ceramico poroso ricoperto con  $\text{TiO}_2$  a partire da: (a) soluzione di acetilacetato di titanio e polivinil pirrolidone; (b) Sol di  $\text{TiO}_2$ .*

E' stato dimostrato che nel caso di materiali porosi, la rugosità dei canali assume un'importanza fondamentale poiché influenza in maniera determinante l'attività fotocatalitica: in regime di flusso laminare a velocità elevate si presentano zone di ristagno del flusso d'aria che comportano un lento trasferimento degli inquinanti sulla superficie del catalizzatore (figura 8.5), per questa ragione, ad elevati flussi in regime laminare, la reazione di fotocatalisi è tanto più efficiente quanto più la superficie è liscia. Si deve quindi valutare attentamente il substrato a seconda delle specifiche del progetto che si vuole sviluppare, sistemi di superfici porose saranno efficienti per trattamenti di ampie superfici in situazioni "statiche", mentre materiali come l'honeycomb saranno da preferire per il trattamento di masse d'aria in condizioni di flusso elevato e di moti turbolenti come nel caso di filtrazione attiva dell'aria.

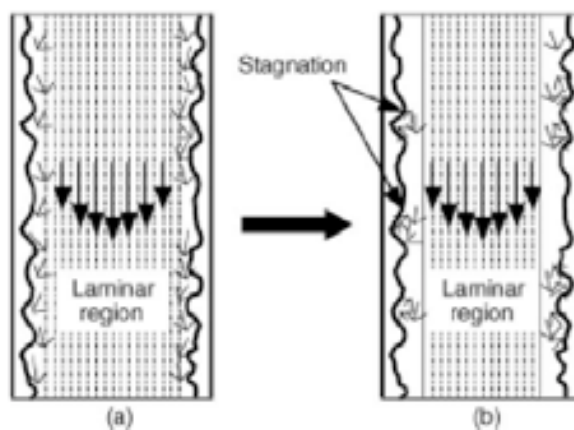


Fig 8.5. Formazione di zone di ristagno nei canali di micro-reattori fotocatalitici (a) in caso di flusso laminare a basse velocità; (b) caso flusso laminare ad alte velocità.

Sono stati fatti diversi studi per ottenere dei fotocatalizzatori ibridi, nei quali l'azione fotocatalitica fosse coadiuvata dal potere assorbente di materiali porosi come silice, allumina, zeoliti e carboni attivi in modo che l'assorbimento di specie contaminanti in prossimità del catalizzatore agevoli la degradazione di quei composti che normalmente non vengono assorbiti sulla superficie del  $\text{TiO}_2$  o vengono assorbiti in piccole quantità. Il processo si basa sull'assorbimento fisico dei contaminanti, seguito da una diffusione verso i siti fotocataliticamente attivi per la degradazione.

I vantaggi di questi tipi di supporto per i filtri sono:

1. aumento della concentrazione di inquinanti intorno al  $\text{TiO}_2$  con benefici sulla velocità di reazione
2. degradazione degli intermedi di fotocatalisi che vengono adsorbiti dai supporti porosi, evitando una fuoriuscita di sottoprodotti con il flusso d'aria
3. possibilità di distruggere inquinanti in piccole concentrazioni
4. utilizzo in continuo del fotocatalizzatore senza de-attivazione: le sostanze vengono ossidate fino a formazione di  $\text{CO}_2$ .

Tra i possibili supporti porosi le zeoliti, oltre ad esplicare la loro funzione adsorbente, aiutano la separazione di carica delle coppie fotogenerate grazie alla generazione di

campi elettrici nella loro struttura. E' stato dimostrato che biossido di titanio depositato su carbone attivo permette di superare il problema legato all'adsorbimento sui siti attivi di vapore acqueo: filtri combinati (carbone attivo/TiO<sub>2</sub>) hanno un'efficienza maggiore per l'abbattimento di NO e toluene rispetto ai convenzionali filtri HEPA o quelli dove il TiO<sub>2</sub> è supportato su fibre di vetro (figura 8.6 e 8.7)<sup>[114]</sup>.

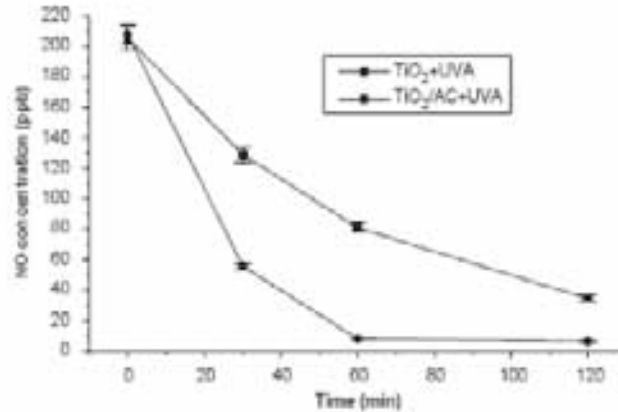


Fig. 8.6. Variazione della concentrazione di NO in seguito all'utilizzo di tipo TiO<sub>2</sub> su fibre di vetro e TiO<sub>2</sub> su carbone attivo<sup>[114]</sup>.

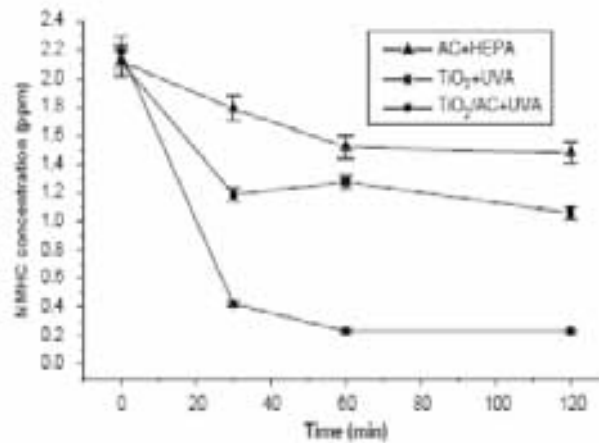


Fig. 8.7. Confronto tra le efficienze di rimozione di toluene per tre diversi tipi di filtri: AC/Hepa, TiO<sub>2</sub>/AC e TiO<sub>2</sub>/fibra di vetro<sup>[114]</sup>.

Alla luce di quanto detto appare evidente che l'immobilizzazione del biossido di titanio e il mantenimento della sua attività fotocatalitica non costituiscono un problema per la realizzazione di superfici filtranti. Al contrario il punto critico nella

progettazione di un sistema filtrante tipo PCO è la scelta di una configurazione che permetta un irraggiamento UV uniforme su tutta la superficie.

Al fine di illuminare la maggior parte delle particelle foto-attive sono stati sviluppati diversi tipi di reattori, tra i quali: (figura 8.8) reattori piatti, reattori tipo “honeycomb”, reattori “light in tube”.

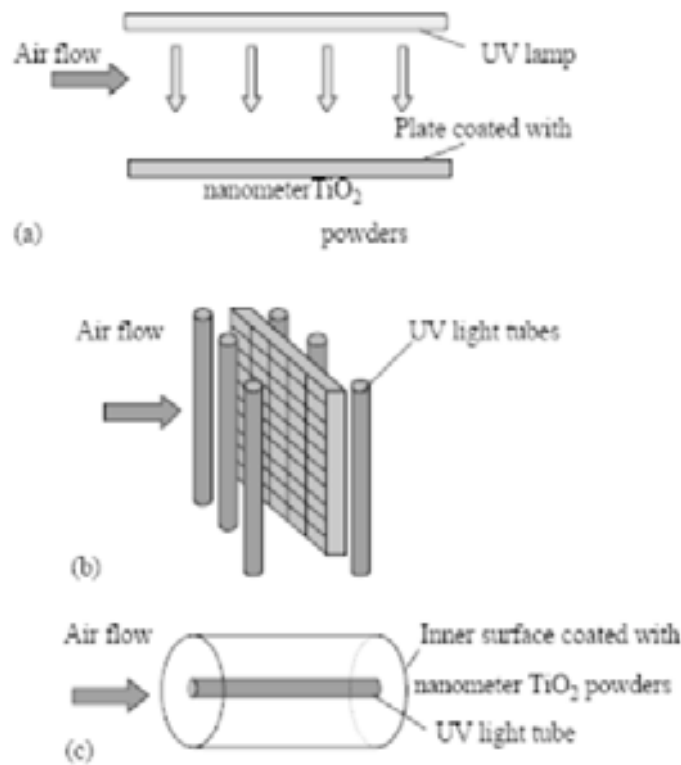


Fig 8.8. Rappresentazione di alcuni reattori di tipo fotocatalitica: (a) reattori di tipo piatto, (b) reattori tipo honeycomb, (c) reattori tipo light in tube.

Esistono già in commercio filtri per aria con funzione fotocatalitica, Daikin, ad esempio propone, un filtro che permette l'eliminazione e la rimozione del 99.9% di batteri virus e spore (figura 8.9). Brevetti descrivono il metodo con cui è possibile assemblare un filtro fotocatalitico andando a depositare su opportuni supporti (sfere di vetro sinterizzate, brevetto WO2004/030808<sup>[118]</sup>, strutture a nido d'ape, brevetto WO2005,091781<sup>[119]</sup> o generici materiali di supporto, brevetto JP10211406<sup>[120]</sup> (figura 8.10).



Fig. 8.9. Filtro MC704VM, Daikin con tecnologia di filtrazione a 7 fasi che prevede l'utilizzo di uno speciale filtro elettrostatico a rullo e di un innovativo filtro fotocatalitico antibatterico attivato da una lampada Inverter.

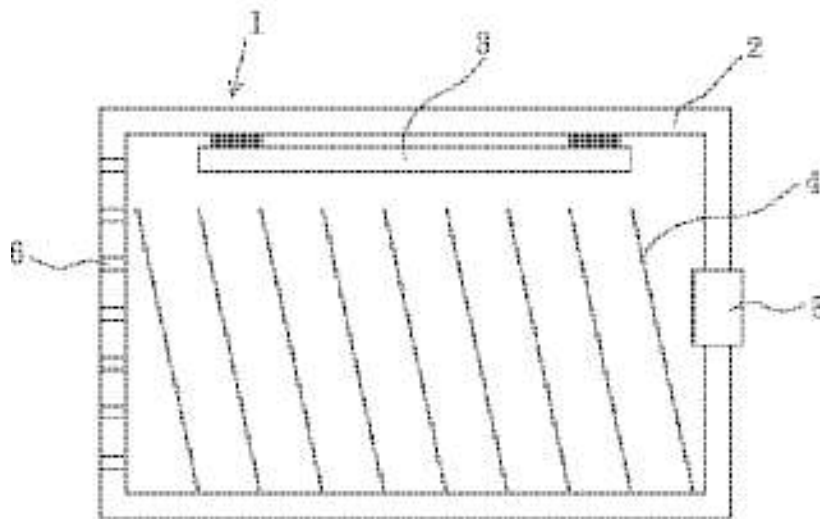


Fig. 8.10. Esempio di filtro mostrato in patent of JP2001329220 (3 lampada UV, 4 superfici filtranti trattate con biossido di titanio)<sup>[106]</sup>.

Inoltre, alcuni brevetti descrivono il metodo di azione fotocatalitica, secondo cui la generazione di radicali ossidrilici ha azione microbiocida, brevetto US 5,933,702; altri brevetti descrivono invece sistemi di filtrazione per ambienti civili nei quali l'utilizzo di dispositivi fotocatalitici permette di superare i problemi legati ai fenomeni di ostruzione che si hanno nei comuni filtri per la depurazione dell'aria (carboni attivi, filtri a ioni, filtri HEPA, ecc.).





## 9 Le tecniche analitiche

### 9.1 Gas cromatografia e spettrometria di massa (GC/MS)

Questa tecnica è utilizzata nel fotoreattore per rivelare ed analizzare i componenti organici volatili (VOCs), essa permette un'elevata risoluzione (fino all'unità di massa atomica) ed una ottima specificità per tutte quelle sostanze organiche con punti di ebollizione non eccessivamente alti ( $<180^\circ$ ) cioè, nel caso specifico, la stragrande maggioranza dei contaminanti ambientali outdoor ed indoor.

I metodi utilizzabili nelle analisi chimiche sono, nella migliore delle ipotesi, metodi selettivi: pochi, forse nessuno, sono realmente specifici. Di conseguenza nell'applicazione di procedure analitiche la separazione dell'analita da eventuali composti interferenti è molto spesso un passaggio essenziale. Senza dubbio il mezzo più diffuso per realizzare separazioni analitiche è la cromatografia, un metodo che trova applicazione in tutte le branche della scienza.

Il termine cromatografia riunisce un gruppo metodiche differenti che permettono la separazione quali-quantitativa di componenti chimici assai simili tra di loro da miscele complesse; molte di queste separazioni sarebbero impossibili da realizzare con qualunque altro mezzo. In tutte le separazioni cromatografiche, il campione è disciolto in una fase mobile che può essere un gas, un liquido, o un fluido supercritico. Questa fase mobile è fatta passare attraverso una fase stazionaria, immiscibile, posta in una colonna o su una superficie solida. Si scelgono le due fasi in modo tale che i composti presenti nel campione si distribuiscano in diversa proporzione tra la fase mobile e quella stazionaria. I componenti che vengono maggiormente trattenuti dalla fase stazionaria si muoveranno più lentamente con il flusso della fase mobile, al contrario, i componenti che vengono debolmente trattenuti dalla fase stazionaria si muoveranno più rapidamente; la conseguenza di queste differenze di mobilità sarà che i costituenti del campione si separeranno in bande discrete e potranno quindi essere analizzati qualitativamente e/o quantitativamente.

Nella *cromatografia su colonna*, la fase stazionaria è sistemata in un tubo stretto attraverso cui la fase mobile viene fatta passare sotto pressione o per forza di gravità.

Nella *cromatografia planare*, la fase stazionaria è disposta su una lastra piana o negli interstizi della carta, in questo caso la forza che fa scorrere la fase mobile è la capillarità o la forza di gravità. La gascromatografia e la cromatografia con fluidi supercritici possono essere impiegate solo con procedure basate sull'uso di colonne.

La *cromatografia di eluizione* consiste nel trasporto di una specie lungo una colonna grazie alla continua alimentazione con fase mobile fresca; una singola aliquota del campione, contenuto nella fase mobile, è introdotto in testa alla colonna, dove i composti che formano il campione si distribuiscono tra le due fasi, l'aggiunta di nuova fase mobile (l'eluente) spinge parte del campione che si scioglie nella fase mobile, lungo la colonna, dove si ha un'ulteriore ripartizione tra la fase mobile e la parte di fase stazionaria con cui è appena venuta in contatto. Contemporaneamente si ha una ripartizione tra la fase mobile appena aggiunta e la fase stazionaria su cui inizialmente era assorbito il campione, aggiunte continue di fase mobile trasportano le molecole dell'analita nella colonna. Lungo il tragitto ha luogo una serie continua di scambi tra la fase mobile e quella stazionaria ma poiché i composti possono muoversi solo quando si trovano nella fase mobile, la velocità media con cui migra una specie è *in funzione della porzione di tempo trascorso in quella fase*. Questa porzione è piccola per sostanze che sono trattenute fortemente dalla fase stazionaria ed è invece grande quando è favorita la solubilità nella fase mobile.

Se si colloca in fondo alla colonna un rivelatore che segnala la presenza dell'analita e si mette in grafico il segnale da esso generato in funzione del tempo si ottiene una serie di picchi. Tale diagramma, chiamato *cromatogramma* è utilizzabile sia per le analisi qualitative che per quelle quantitative. La posizione dei picchi rispetto all'asse del tempo può servire a identificare i componenti del campione e le aree sottese ai picchi danno una misura quantitativa di ciascun componente.

Nel caso specifico al sistema di fotoreazione è stato collegato il gascromatografo CLARUS 500 della Perkin Elmer dotato di rivelatore di massa; il campione è iniettato e vaporizzato in testa alla colonna cromatografica e quindi eluito utilizzando come fase mobile un flusso di gas inerte (He). A differenza di quasi tutte le altre tecniche cromatografiche la fase mobile non interagisce con le molecole dell'analita, essa ha la sola funzione di trasportare l'analita lungo la colonna.

In figura 9.1 si possono vedere i componenti di uno strumento per gascromatografia.

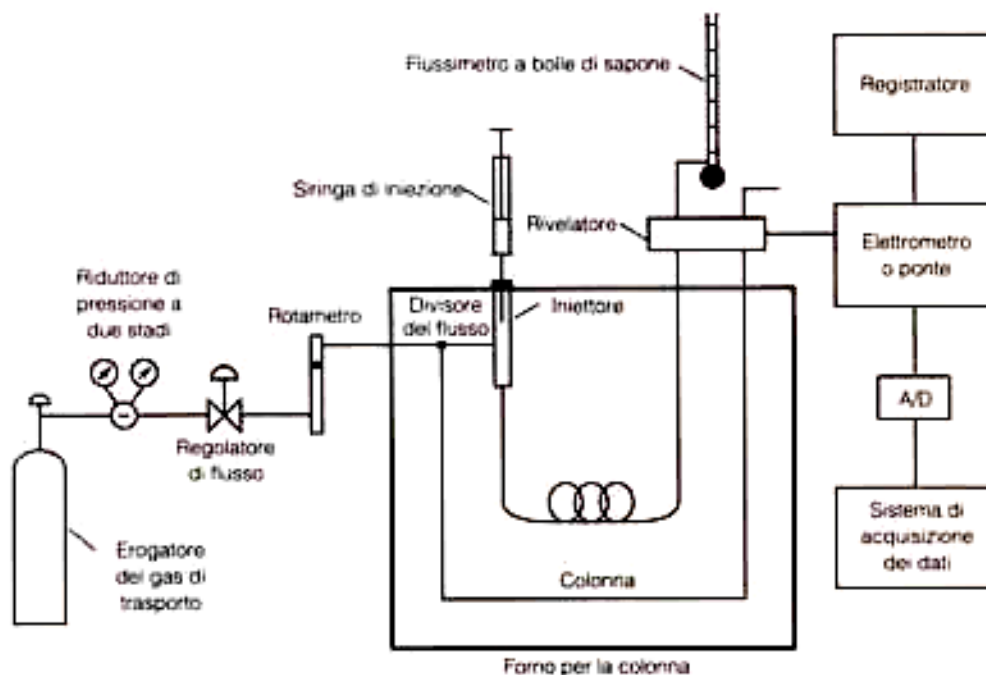


Figura 9.1. Schema del gascromatografo

Per avere una separazione efficiente è necessario che il campione sia in quantità opportuna e sia introdotto velocemente nella colonna in modo che si formi una specie di "tappo" di vapore, l'iniezione lenta di quantità eccessive di campione provoca infatti un allargamento della banda con conseguente scarsa risoluzione. Il metodo più comune per introdurre un campione prevede l'uso di una microsiringa per iniettare il campione, gassoso o liquido, attraverso un setto di gomma siliconica, in una camera dove viene istantaneamente vaporizzato in testa alla colonna (l'iniettore viene di norma mantenuto  $50^{\circ}\text{C}$  sopra il punto di ebollizione del componente meno volatile del campione). La figura 9.2 mostra uno schema tipico di un iniettore.

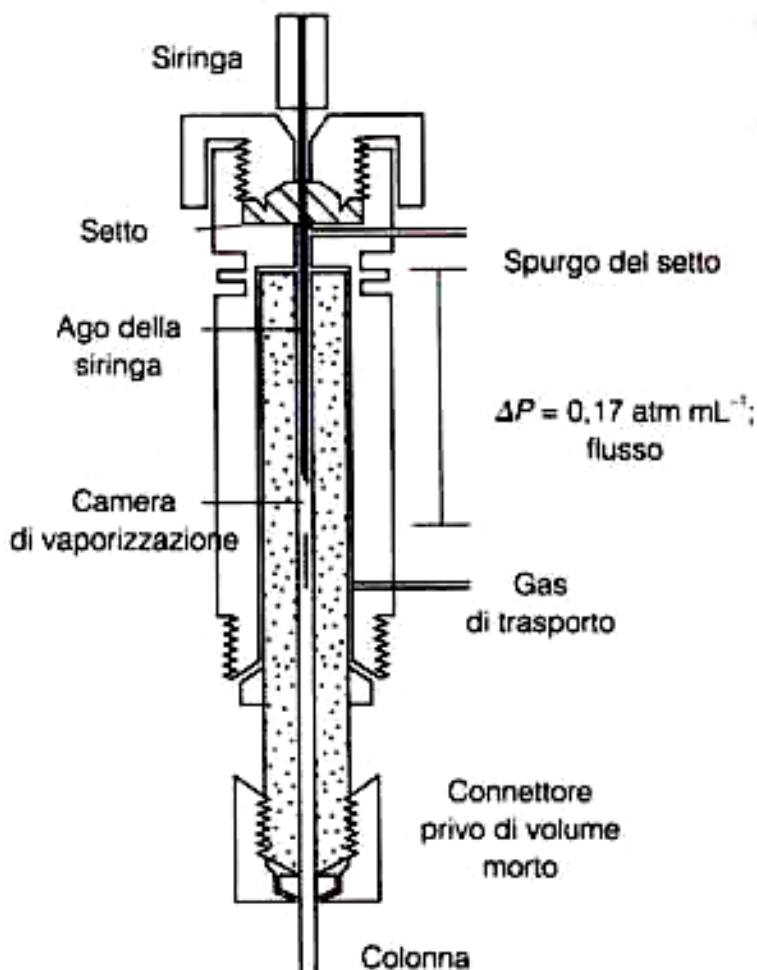


Figura 9.2. Sezione trasversale di un iniettore per la vaporizzazione diretta istantanea.

Per le comuni colonne analitiche, la quantità di campione varia da pochi decimi di microlitro a 20  $\mu\text{L}$ . Le colonne capillari richiedono volumi di campione inferiori ( $\sim 10^3 \mu\text{L}$ ); si adotta perciò un sistema che permette di allontanare parte del campione in modo che solo una piccola quantità di questo giunga alla colonna, mentre il resto è eliminato all'esterno. In gascromatografia si usano in genere due tipi di colonne: le colonne impaccate, dove materiali inerti come farina fossile ecc. riempiono il volume interno dei tubi e quelle tubolari aperte, o capillari, formate da tubi con sezioni interne di diametro molto piccolo; esse possono avere lunghezze da meno di 2 m a più di 50 m., sono costruite in acciaio, vetro, silice fusa o teflon e vengono di solito arrotolate in serpentine di diametro da 10 a 30 cm. In modo che possano essere alloggiate nel forno di termostatazione.

La temperatura della colonna è una variabile importante che deve potere essere controllata fino al decimo di grado per analisi che richiedono elevata precisione, per

questa ragione le colonne sono sempre inserite in un ambiente a temperatura controllata. La temperatura ottimale di esercizio di una colonna dipende dal punto di ebollizione del campione e dal grado di risoluzione richiesta; generalmente si ottengono tempi accettabili di eluizione (da 2 a 30 min) impostando una temperatura uguale o di poco superiore al punto medio di ebollizione del campione. Quando si lavora con miscele di componenti che presentano un'ampia variabilità dei punti di ebollizione è consigliabile utilizzare la modalità di eluizione in “programma di temperatura” che permette di aumentare la temperatura della colonna con un gradiente continuo (oppure con step impostabili) durante la fase di separazione.

Il gascromatografo CLARUS 500 è accoppiato a uno spettrometro di massa a quadrupolo (figura 9.4). L'analizzatore di massa quadrupolare o quadrupolo è il componente dello strumento responsabile di convogliare gli ioni del campione in esame al rivelatore in base del loro rapporto massa/carica ( $m/z$ ). Un quadrupolo è composto da un gruppo di quattro barre metalliche cilindriche che fungono da elettrodi del filtro di massa. Gli ioni provenienti dalla sorgente sono accelerati da un potenziale di 5-15V ed immessi nello spazio tra le barre. Le barre opposte sono collegate elettricamente tra loro, una coppia al polo positivo di un generatore variabile in corrente continua e l'altra coppia al polo negativo; inoltre a ogni coppia è applicato un potenziale variabile in corrente alternata a radiofrequenza, con uno sfasamento di 180°. In questo modo gli ioni saranno tenuti al centro del quadrupolo dal potenziale di corrente continua e dovranno percorrere una traiettoria oscillante per la corrente alternata a radiofrequenza. Le barre cilindriche hanno generalmente un diametro di circa 6 mm e una lunghezza non superiore a 15 cm, esse sono montate rigidamente in supporti ceramici lavorati con estrema precisione che garantiscono un'elevata stabilità meccanica anche per variazioni di temperatura consistenti. Il percorso è unico per ogni valore di  $m/z$  e dipende dal potenziale. Solo gli ioni con  $m/z$  adeguato alla radiofrequenza attraversano l'analizzatore, gli altri entrano in oscillazione instabile e urtano contro le barre. Ciò consente la selezione di un particolare ione, oppure la scansione nel campo delle masse tramite la variazione delle tensioni. Un analizzatore di massa è quindi essenzialmente un filtro di massa capace di trasmettere solamente lo ione prescelto; uno spettro di massa si ottiene esplorando in sequenza il campo di massa d'interesse. Questa tipologia di analizzatore è la più utilizzata negli spettrometri di massa per analisi di routine ed ha risoluzione unitaria (una unità di massa atomica).

La velocità di flusso utilizzata per le colonne capillari è in genere sufficientemente bassa perché il gas in uscita della colonna possa essere direttamente immesso nella camera di ionizzazione dello spettrometro di massa, se si lavora invece con colonne impaccate si deve utilizzare un separatore a getto (jet separator) come quello raffigurato in figura 9.3 in modo da eliminare la maggior parte del gas di trasporto presente insieme all'analita.

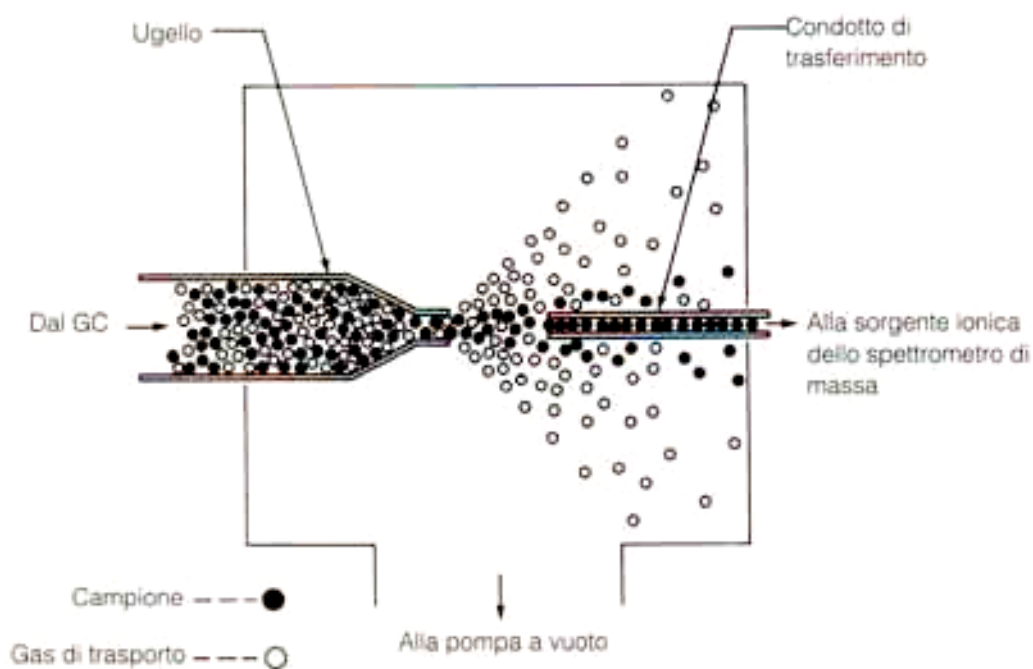


Figura 9.3. Schema di un separatore a getto (electro-spray)

Nel "jet-separator" il gas in uscita è fatto passare attraverso l'ugello di vetro in modo che le molecole e gli ioni più pesanti, che hanno traiettorie più in linea retta rispetto a quelle delle molecole più leggere, possano essere incanalati nel condotto di trasferimento (skimmer); gli atomi di elio, più leggeri, sono deflessi e quindi eliminati mediante una pompa da vuoto. In figura 9.4 è rappresentato il particolare del rivelatore a quadrupolo come quello presente nel Perkin Elmer CLARUS 500.

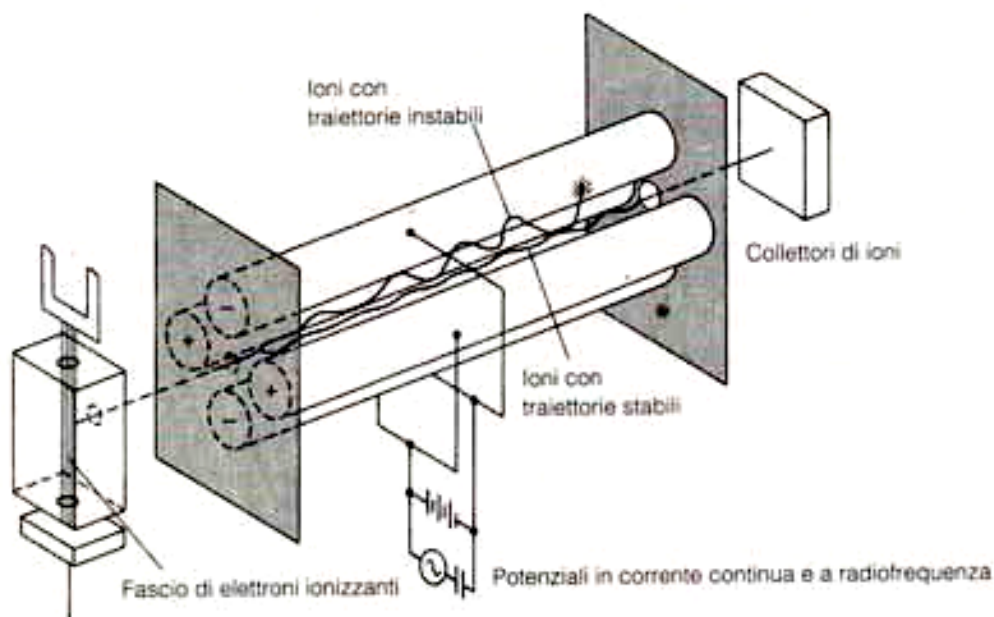


Figura 9.4. Schema di un rivelatore a quadrupolo

Gli spettrometri di massa a quadrupolo sono generalmente più compatti, meno costosi e più robusti degli strumenti a settore magnetico; presentano inoltre il vantaggio di tempi di scansione brevi (inferiori a 100 ms.), il che è particolarmente utile nella scansione in tempo reale di picchi cromatografici e rappresentano gli analizzatori di massa più utilizzati in campo scientifico. Per ogni scansione è possibile impostare il “range” di massa che si vuole osservare e quindi interpretare lo “spettro di massa” per ciascun picco eluito; in questo modo ogni composto presente nel flusso di gas è identificato attraverso la interpretazione delle “fingerprint” lasciate dai frammenti ionici nei quali è stato suddiviso. E’ possibile controllare l’invio degli ioni al rivelatore realizzando una scansione funzione del loro rapporto massa/carica.

Il rivelatore a spettrometria di massa presenta i dati in vari modi. All’interno di ciascuna delle due modalità vi è la possibilità di avere cromatogrammi basati sulla corrente ionica totale (un grafico della somma di tutti i segnali acquisiti per ciascuno ione in funzione del tempo) oppure cromatogrammi della corrente di ioni selezionati (un grafico della corrente relativa a uno o più ioni in funzione del tempo), oppure vedere gli spettri di massa dei vari picchi. Lo strumento in nostro possesso è inoltre dotato di biblioteche di spettri di riferimento memorizzate facilitando così l’identificazione dei composti.

## 9.2 Chemiluminescenza

Questa tecnica è utilizzata nel fotoreattore per rivelare ed analizzare i componenti inorganici dell'inquinamento ambientale, essa è adatta alla analisi di inquinanti atmosferici, come l'ozono, gli ossidi di azoto ed i composti solforati. Nel presente lavoro si è adottata una configurazione capace di monitorare e quantificare la presenza degli ossidi di azoto.

La luminescenza consiste fondamentalmente nell'emissione di radiazioni luminose nel visibile o nel vicino-visibile (200-1500 nm.) quando gli elettroni, eccitati mediante una qualche forma di energia, ritornano dallo stato eccitato a quello fondamentale. L'energia potenziale delle transizioni elettroniche all'interno degli atomi o delle molecole è così liberata sotto forma di luce visibile. Sono stati identificati molti tipi di luminescenza designati da prefissi che identificano la fonte energetica responsabile della produzione o dell'emissione luminosa. Tra queste, per affinità di applicazione in campo scientifico, si trovano:

- la *chemiluminescenza*, nella quale lo stato elettronicamente eccitato è generato da una reazione chimica esonergetica;
- la *bioluminescenza*, nella quale la reazione chemiluminescente che ha luogo in organismi viventi, coinvolge un componente proteico, generalmente un enzima od una foto-proteina;
- l'*elettrochemiluminescenza* in cui la reazione chemiluminescente è la risultante di reazioni di trasferimento di elettroni eccitati da una molecola;
- La *chemiluminescenza ultradebole*, in cui l'emissione spontanea ed estremamente debole di fotoni deriva dal rilassamento di stati eccitati generati da diversi processi cellulari.

Si conoscono due tipi fondamentali di reazioni dette chemiluminescenza diretta e indiretta, queste reazioni sono anche definite come Tipo I e Tipo II. Nelle reazioni di



Tipo I si genera una molecola primaria eccitata che è poi la responsabile dell'emissione luminosa. Nelle reazioni chemiluminescenti indirette il prodotto di reazione eccitato non è il reale emettitore di luce ma trasferisce l'energia di attivazione a un accettore che successivamente emette luce. Le reazioni chemiluminescenti richiedono fino a 5 componenti:

1. Il substrato o i substrati chemiluminescenti che reagiscono e/o si dissociano per formare la molecola nello stato elettronicamente eccitato, responsabile dell'emissione luminosa nelle reazioni di Tipo I o del trasferimento di energia in quelle di Tipo II.
2. Un accettore di elettroni come l'ossigeno quando è presente una reazione di ossidazione (come nel caso della maggior parte delle reazioni bio- e chemi-luminescenti).
3. Un catalizzatore, come un enzima o uno ione metallico che riduce l'energia di attivazione e aumenta quindi la velocità di reazione.
4. I cofattori, necessari per convertire uno o più substrati in una forma capace di reagire o di interagire con il catalizzatore o necessari per la rottura del legame che darà origine alla specie molecolare emittente.
5. Un accettore di energia o di elettroni, se si tratta di una reazione di Tipo II.

Nelle reazioni dirette l'efficienza della reazione chemiluminescente è determinata dalla reazione chimica primaria, dalla natura chimica dei reagenti e dall'ambiente in cui si viene a trovare il prodotto elettronicamente eccitato. Perché si realizzi produzione di luce per via chimica è richiesto che la reazione fornisca:

1. una sufficiente energia di eccitazione (per una emissione nel visibile è necessaria un'energia che va da 40 Kcal/mol , rosso, a 70 Kcal/mol, violetto);
2. almeno una specie capace di passare allo stato eccitato;

3. un'elevata velocità di reazione tale da produrre nell'unità di tempo un numero di fotoni sufficienti per essere rivelati;
4. un sistema di reazione che favorisca la produzione di stati eccitati rispetto allo stato fondamentale.

L'efficienza quantica di una reazione chemiluminescente, ossia il rapporto fra il numero di fotoni prodotti e le molecole che hanno reagito ( $\Phi_{CL}$ ) è determinato dal rapporto di vari fattori:

$$\text{Efficienza quantica} = \Phi_{CL} = \frac{\text{numero di fotoni emessi}}{\text{numero di molecole reagenti}} = \Phi_{Ch} \Phi_{SE} \Phi_{Em}$$

$\Phi_{Ch}$  = frazione di molecole che seguono la corretta via chimica.

$\Phi_{SE}$  = frazione di molecole che dopo aver percorso la corretta via chimica passano allo stato eccitato

$\Phi_{Em}$  = frazione di molecole che trasforma in fotoni l'energia chimica assorbita

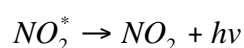
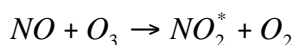
L'energia delle molecole in uno stato elettronicamente eccitato può essere dissipata mediante tre meccanismi fondamentali: una reazione chimica (dissociazione molecolare, una reazione con altre molecole o dei riarrangiamenti interni), un processo fisico (produzione di calore o trasferimento di energia intra- o inter-molecolare) e la luminescenza.

Da un punto di vista teorico una molecola di reagente può formare una molecola allo stato eccitato in grado di emettere un fotone, ma in realtà l'efficienza di emissione varia da 0.1 a 0.9 nel caso di reazioni bioluminescenti e normalmente non supera 0.01 nel caso della chemiluminescenza. Se da un punto di vista generale il principio mediante il quale una reazione chimica porta alla produzione di fotoni è abbastanza comune per i vari sistemi (cioè reazioni di ossidazione), le caratteristiche dell'emissione luminosa (lunghezza d'onda, substrati e cofattori, cinetica di emissione, ecc.) sono estremamente differenziate a seconda del sistema impiegato. Anche se in teoria ogni sostanza organica ossidabile può determinare una produzione fotonica, in pratica solo sostanze che possiedono un elevato  $\Phi_{CL}$  sono definite chemiluminescenti. Fra queste il luminolo e i suoi derivati, gli esteri di acridinio e i diossetani sono le più note. La strumentazione per la misura della chemiluminescenza è notevolmente

semplice e può consistere anche solo di un adeguato reattore collegato a un fotomoltiplicatore, generalmente non sono necessari degli apparecchi di selezione della lunghezza d'onda, poiché la sorgente della radiazione è la reazione chimica tra l'analita e il reagente.

L'intensità di emissione luminosa è una funzione della cinetica di reazione; di conseguenza, un'emissione fotonica costante può aver luogo solo nel caso di una reazione a velocità costante (reazione di ordine zero); in pratica, il segnale analogico è correlato in ogni istante al numero di fotoni prodotti in quell'istante e di conseguenza la curva di emissione è un'immagine dell'andamento della velocità di reazione in funzione del tempo. L'emissione luminosa, una volta raggiunto un massimo, decade generalmente secondo una funzione di tipo esponenziale. Un altro dato utile a descrivere il tipo di reazione chemiluminescente è il tempo necessario affinché l'emissione fotonica ritorni ai valori del bianco (tf), ossia il tempo necessario perché si esaurisca l'attività totale fotogena della sostanza luminescente. Anche questo parametro può variare enormemente da pochi secondi a molte ore a seconda delle diverse reazioni. I metodi di chemiluminescenza sono generalmente molto sensibili perché, in assenza di rumore, si valutano facilmente le intensità luminose basse, inoltre non si ha l'attenuazione della radiazione da parte di un filtro o di un monocromatore. I limiti di rilevabilità sono in realtà determinati non dalla sensibilità del rivelatore, ma piuttosto dalla purezza dei reagenti e sono compresi nell'intervallo tra i ppb (parti per miliardo) e i ppm (parti per milione).

L'analizzatore in continuo utilizzato nel sistema di fotoreazione sviluppato in questo lavoro misura la concentrazione degli  $\text{NO}_x$  nel flusso in uscita dalla camera di reazione: previa la trasformazione del biossido di azoto in monossido esso sfrutta la tecnica della misura della radiazione caratteristica emessa per chemiluminescenza dalla reazione in fase gassosa tra monossido di azoto e ozono:



come vediamo dallo schema sopra riportato, nella reazione la sola specie coinvolta nella chemiluminescenza è il monossido di azoto NO, poiché tuttavia i cosiddetti "ossidi di azoto o  $\text{NO}_x$  contengono una miscela di monossido e di biossido  $\text{NO}_2$ , questo deve essere trasformato in monossido prima di poter essere misurato; a tale

scopo, si utilizza un convertitore al molibdeno, che a 375°C converte tutto il biossido  $\text{NO}_2$  contenuto nel campione da analizzare in NO.

In figura 9.5 è rappresentato lo schema di funzionamento della chemiluminescenza collegata al foto reattore: per la misura della radiazione emessa dalla reazione di chemiluminescenza viene utilizzato un unico fotomoltiplicatore adiacente alla camera di reazione. Il gas viene fatto fluire in un circuito collegato ad un sistema che genera ozono ( $\text{O}_3$ ) necessario alla formazione dei radicali luminescenti  $\text{NO}_2^\bullet$ .

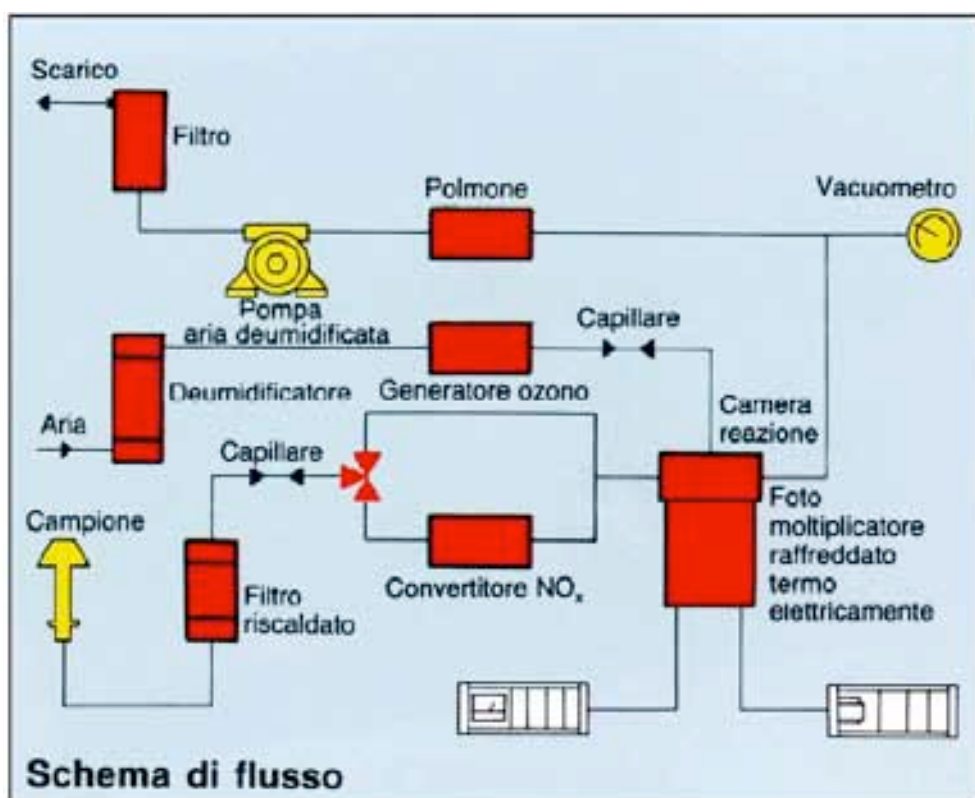


Figura 9.5. Schema di flusso della chemiluminescenza.

Il flusso di gas in esame, filtrato e aspirato dall'esterno mediante una pompa meccanica, entra nello strumento attraverso un capillare di controllo flusso ed arriva, quindi, ad una valvola solenoide che consente di inviare il campione o al convertitore di  $\text{NO}_2$  in NO (convertitore al molibdeno mantenuto a 375°C) e, successivamente, alla camera di reazione (modalità di misura degli  $\text{NO}_x$ ), o, saltando il convertitore, direttamente alla camera di misura (modalità di misura degli NO). All'interno della camera questi si troveranno miscelati con ozono, proveniente da un generatore interno allo strumento stesso, e quindi nelle condizioni ideali perché avvenga la reazione tra NO e  $\text{O}_3$  per la formazione di radicali  $\text{NO}_2^\bullet$ .

La chemiluminescenza risultante sarà poi rilevata attraverso un filtro ottico da un tubo fotomoltiplicatore che produrrà un segnale proporzionale al contenuto di NO e, in relazione allo stato della valvola 'mode', consentirà le misure nelle rispettive condizioni di NO e NO<sub>x</sub>, il contenuto in NO<sub>2</sub> sarà infine dato dalla differenza NO<sub>x</sub>-NO.

Il gas analizzato è espulso all'esterno dello strumento attraverso un filtro ai carboni attivi per rimuovere ogni residuo di ozono.



## 10 Sviluppo sperimentale del fotoreattore

In questo lavoro è stato deciso di sviluppare un sistema (fotoreattore) per la caratterizzazione delle proprietà foto catalitiche di supporti funzionalizzati con nano anatasio. Per mezzo del fotoreattore si potranno eseguire analisi di supporti di dimensioni massime di 15 cm x 15 cm in condizioni controllate di flusso di gas, di umidità e d'illuminazione (solare ed interna). Le analisi quantitative del contenuto di gas inquinanti (molecole organiche, ossidi di azoto) potranno essere eseguite in flusso continuo ("continuous" mode) e discontinuo ("discontinuous" mode) in modo da permettere di eseguire cinetiche di degradazione delle specie contaminanti. Il sistema sarà capace di analizzare gli ossidi di azoto totali  $\text{NO}_x$  e il contenuto di NO e  $\text{NO}_2$  per mezzo di una chemiluminescenza mentre le sostanze organiche gassose (VOCs) saranno analizzate per mezzo di una Gas Massa.

Il fotoreattore è costituito da una camera di reazione capace di contenere i supporti foto attivabili, da un sistema in grado di alloggiare varie sorgenti luminose che permette di simulare le diverse condizioni ambientali d'illuminazione (tipo di sorgente luminosa) e d'irradianza (regolando la distanza delle sorgenti dalle superfici foto attive) e da un circuito per il flussaggio dei gas. Quest'ultimo è corredato da dispositivi per la contaminazione dell'aria con quantità note di gas inquinanti ed è progettato in modo da poter utilizzare a piacimento la modalità di analisi in flusso continuo e discontinuo. Una serie di sonde e di controlli permette di regolare e controllare in modo continuo il contenuto di umidità, della pressione e della temperatura nel circuito e nella camera di reazione, uno spettroradiometro 200-800 nm. installato nella camera di reazione rende possibile la valutazione dei valori di irradianza sulla superficie dei campioni. Il sistema possiede infine output rispettivamente verso una chemiluminescenza per l'analisi degli ossidi di azoto e una gas-massa per l'analisi dei contaminanti organici. Un programma specifico sviluppato con la piattaforma Plant View® permette di monitorare il processo mediante un opportuno sinottico istallato su un computer.

## 10.1 Parametri sperimentali

I parametri da tenere in considerazione nella progettazione del sistema sono molteplici:

### 10.1.1 Tipologia dei supporti

Il biossido di titanio come foto catalizzatore si può trovare in varie forme:

- come pellets
- supportato su filtri in fibra di vetro o di carbone o su fibre di silicato di magnesio
- applicato direttamente sulle pareti del reattore
- usato per ricoprire delle particelle di silice
- mescolato con schiume polimeriche od inorganiche
- applicato per su vetri sodico-calcici.

Occorre quindi studiare una camera di reazione per mezzo della quale sia possibile studiare il comportamento dei vari substrati in maniera ripetibile. Anche l'interazione del flusso di gas con la superficie deve essere attentamente studiata in modo da progettare un ugello in grado di ottimizzare questo processo. Nei capitoli successivi si riportano le condizioni necessarie ad un corretto funzionamento del sistema.

### 10.1.2 Contenuto di umidità

Il grado di umidità del gas circolante nel circuito ha un ruolo fondamentale, se osserviamo le reazioni fotochimiche che coinvolgono il biossido di titanio (capitolo 2) vediamo che il vapor d'acqua è essenziale per mantenere l'attività fotocatalitica per lunghi periodi, tuttavia è stato anche dimostrato che quantità elevate sono fortemente inibitorie: l'acqua compete infatti con le sostanze organiche presenti per l'occupazione dei siti attivi sul  $\text{TiO}_2$  a seguito della formazione di legami ad idrogeno con i gruppi ossidrilici presenti sulla superficie del catalizzatore, inoltre diminuisce notevolmente il



grado di degradazione di specie idrofiliche (vedi formaldeide, acetone e metanolo). Per molti composti invece un aumento dell'umidità favorisce la conversione poiché il vapor d'acqua può inibire la formazione di depositi di carbonio sulla superficie del biossido di titanio  $\text{TiO}_2$ , fenomeno evidenziato dal cambiamento di colore del catalizzatore, che da bianco vira a giallo-marrone (far fluire aria umida all'interno del reattore è uno dei metodi utilizzati per rigenerare il catalizzatore). Il foto reattore dovrà quindi essere dotato di un sistema che possa mantenere e controllare un certo tasso di umidità durante tutto lo svolgimento del test di degradazione.

### 10.1.3 Concentrazione iniziale d'inquinante

Si può definire il grado di conversione di un inquinante in un processo di degradazione foto catalitica come:

$$x = \frac{(C_{fi} - C_{ini.})}{C_{ini.}} \cdot 100$$

Il valore  $x$  aumenta esponenzialmente all'aumentare della concentrazione iniziale d'inquinante fino ad un certo valore dopo il quale  $x$  rimane costante. Ciò è causato da fenomeni di saturazione dei siti attivi, occorre quindi controllare la concentrazione di sostanza inquinante rispetto al flusso di aria introdotto nella camera di reazione.

### 10.1.4 Velocità del flusso

Il flusso del gas è uno dei parametri più importanti che influenzano il processo d'ossidazione, cioè il trasferimento di massa e il trasporto degli inquinanti alla superficie del catalizzatore. Aumentando il flusso si favorisce la turbolenza all'interno del reattore e si aumenta il trasferimento di massa in fase gas, portando quindi più inquinanti sulla superficie del  $\text{TiO}_2$ . Tuttavia un flusso troppo elevato può saturare il foto catalizzatore impedendo il raggiungimento dell'equilibrio fotocatalitico. La dinamica dei flussi sulla superficie ricopre quindi un ruolo di fondamentale importanza e uno degli scopi dei reattori per POR è proprio quello di ottimizzare la

velocità di un flusso in funzione delle caratteristiche chimico fisiche sia del coating sia del substrato del foto catalizzatore.

#### 10.1.5 Intensità della radiazione incidente

L'intensità della fonte d'irraggiamento influenza l'ordine della reazione di fotocatalisi. Per l'illuminazione superiore  $1000-2000 \mu\text{Wcm}^{-2}$ , la velocità di degradazione cresce con il quadrato del flusso di fotoni, per valori inferiori l'aumento è invece lineare. Anche se teoricamente una radiazione di lunghezza d'onda  $\lambda < 388\text{nm}$  è energeticamente sufficiente all'attivazione del processo di fotocatalisi, è provato sperimentalmente che sorgenti settate su lunghezze d'onda inferiori sono molto efficienti nell'attivazione dei processi fotocatalitici.

La densità della radiazione con cui si attiva un fotoreattore dipende dalla potenza della sorgente impiegata, da come si riesce a focalizzarne l'emissione e dalla distanza dalla superficie foto attiva. Da questo punto di vista lo sviluppo di un fotoreattore dovrebbe tenere in considerazione la possibilità di valutare sorgenti luminose diverse sia per qualità spettrale sia per potenza d'irraggiamento. Nella progettazione del fotoreattore non va infine trascurata la possibilità di eseguire test outdoor sfruttando l'irraggiamento solare.

#### 10.1.6 Presenza di inquinanti multipli

La presenza di più specie inquinanti può essere influente sul risultato della degradazione degli analiti. Gli studi compiuti hanno mostrato che un composto può promuovere o inibire la degradazione di un'altra sostanza. Ad esempio il tricloroetilene promuove la conversione degli idrocarburi mentre l'o-xilene inibisce la fotocatalisi della formaldeide.

## 10.2 I componenti del fotoreattore

Al fine di valutare l'attività foto catalitica delle superfici trattate con biossido di titanio nano particellare è stato progettato un sistema chiuso all'interno del quale è possibile simulare le condizioni ambientali esterne od interne (composizione dell'atmosfera, grado di umidità relativa, illuminazione, temperatura, flusso ecc..) in presenza di contaminanti come i VOCs o gli  $\text{NO}_x$ .

### 10.2.1 La camera di reazione

Il sistema è costituito da una camera di forma cilindrica ottenuta accoppiando una sezione cilindrica in vetro borosilicato ad una base in acciaio inox AISI316L e ad una finestra in quarzo. L'immagine 10.1 riporta il disegno esploso della camera di reazione ed i particolari della flangia di acciaio su cui sono stati calettati gli attacchi per l'ingresso e l'uscita dei gas, per il controllo pressione e per le sonde di misura di temperatura ed umidità.

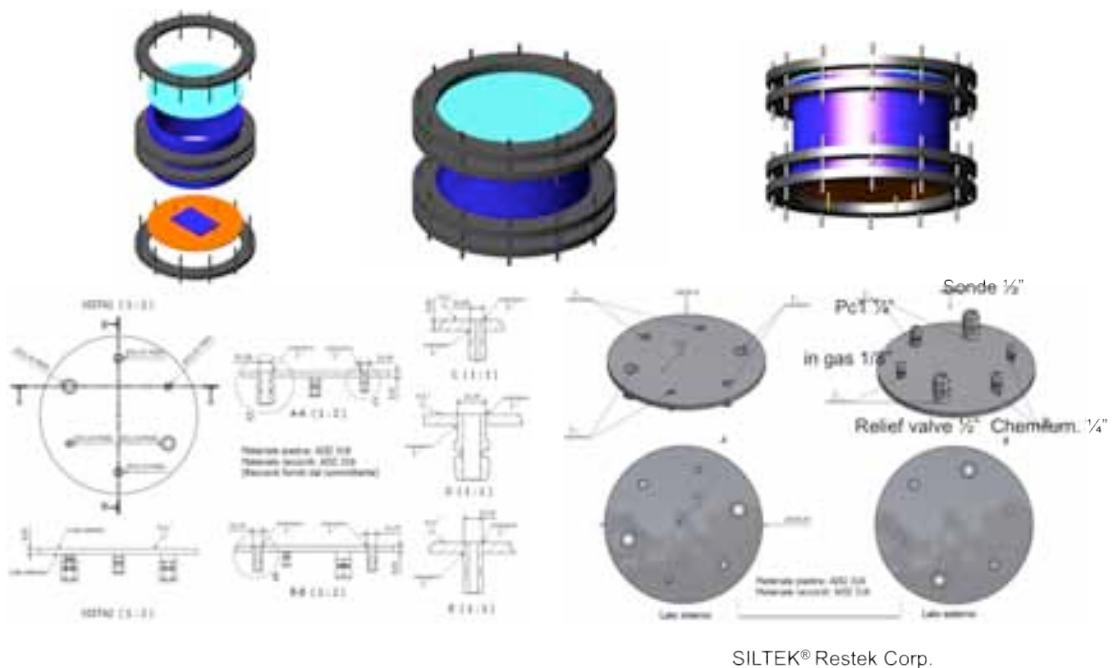


Figura 10.1. Esploso della camera di reazione.

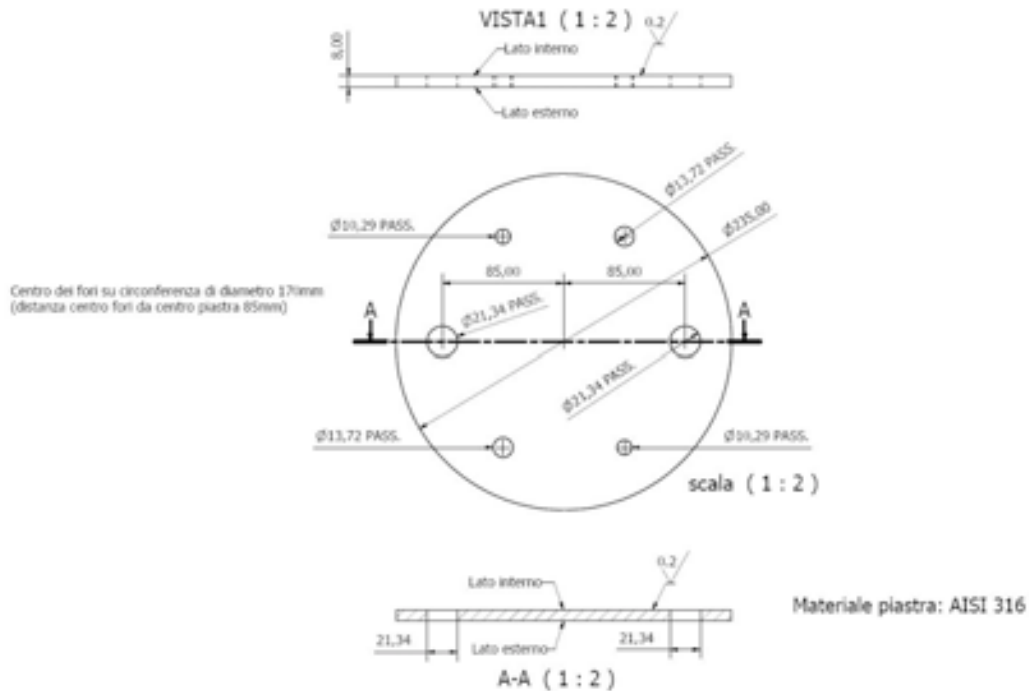


Fig.10.2. Piastra in acciaio trattato con Siltek®.

La piastra di acciaio AISI 316 del diametro di 23,5 cm. è stata resa chimicamente inerte tramite un trattamento superficiale. Il trattamento usato denominato Siltek® è basato su un film inerte a base di biossido di silicio ed evita che si possano verificare interazioni tra i gas attivi flussati nel sistema e il metallo di cui è composta la piastra. Questa presenta 6 fori disposti simmetricamente, 2 da 1/2 “ due da 1/4 “ e due da 1/8 “ in modo da permettere il flusso del gas e l'alloggiamento delle sonde di controllo. Sulla base di acciaio sono stati calettati i tubi che permettono l'ingresso e l'uscita della miscela di gas a mezzo raccordi a pressione tipo Swagelok®. Sempre mediante raccordo a serrare tipo Swagelok® è stata installata una sonda che permette di misurare la temperatura e dell'umidità relativa all'interno del sistema. E' importante specificare che tutte le parti metalliche (compresi i tubi) bagnate dalla miscela di gas sono state passivate mediante il trattamento brevettato dall'azienda RESTEK® e denominato Siltek®, grazie al quale tali superfici sono rese inerti nei confronti delle aggressioni di tipo chimico.

Le dimensioni della camera di reazione, che ha un volume di 5 litri, sono state stabilite in funzione delle dimensioni dei provini preparati in laboratorio, in questo caso si possono inserire campioni fino a 20 x 20 cm. Dalle esperienze effettuate nel laboratorio di applicazione del film nano-strutturati si è trovato che le dimensioni ottimali devono essere 15 x 15 cm. La finestra in quarzo ottico (Haereus) ha

dimensioni identiche alla piastra di acciaio e serve a garantire che la radiazione emessa dalla sorgente luminosa impiegata raggiunga la superficie del provino con minor assorbimento possibile, il quarzo è infatti un materiale trasparente alla radiazione luminosa nel range di frequenze tra 300 e 400 nm. (Figura 10.3).

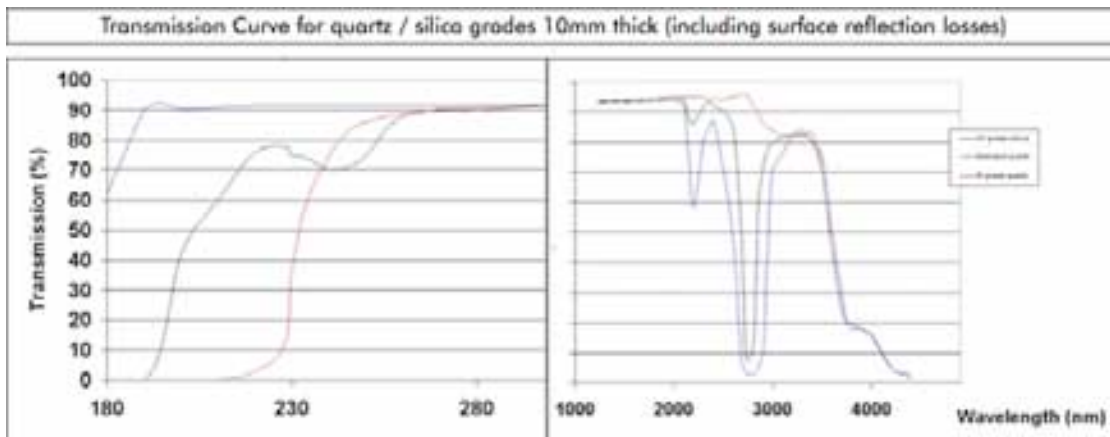


Fig. 10.3. Spettro di trasmittanza della finestra in quarzo, spessore 10 mm

Le caratteristiche meccaniche della finestra sono riportate in tabella 10.1, la finestra di quarzo garantisce la trasmissione delle radiazioni già a partire da 200nm.

	PROPERTY	UNITS	
<b>GENERAL</b>	Chemical formula	n/a	SiO <sub>2</sub>
	Density	g/cm <sup>3</sup>	2.2
<b>MECHANICAL</b>	Design tensile Strength	MPa	48
	Design compressive Strength	MPa	1100
	Young's Modulus	GPa	72
<b>THERMAL</b>	Max. use temperature	°C	950-1300
	Thermal Conductivity	W/m <sup>2</sup> K	1.4
	Coefficient of Linear Thermal Expansion	10 <sup>-6</sup> /°C	0.55
<b>ELECTRICAL</b>	Volume Resistance	Ωcm	10 <sup>16</sup>
	Dielectric Constant		3.7
	Dielectric Strength	kV/mm	40

Tab. 10.1. Proprietà della finestra in quarzo ottico.

### 10.2.2 Il sistema di flussaggio dei gas

Lo schema riportato sotto (figura 10.4) mostra un layout semplificato dei componenti coinvolti nella preparazione della miscela gassosa con il gas contaminante. Il principio progettuale è stato quello di poter permettere in ogni momento il controllo della quantità di contaminante e di umidità relativa che arriva nella camera di reazione.

Come si può notare ogni “stream” in ingresso al sistema è gestito da uno strumento di controllo e regolazione della portata massiva (mass flow control).

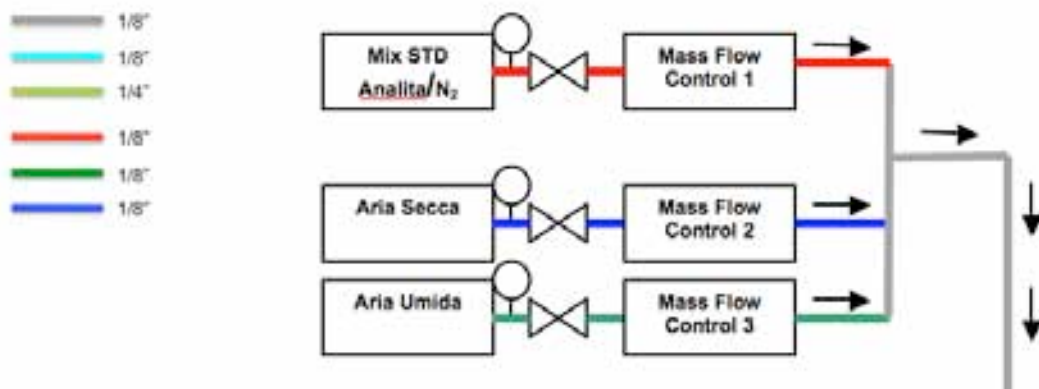


Fig. 10.4. Sistema per la miscelazione del gas contaminante.



Fig. 10.5. Strumenti di misura della portata (MFC).



Fig. 10.6 Sistema di umidificazione dell'aria

Come si vede dalla figura 10.6 il sistema di umidificazione dell'aria che viene miscelata con il contaminante è costituito da un tubo in polimero acrilico coibentato e riscaldato da una resistenza avvolta in spire sulla sua superficie; l'aria secca viene fatta

gorgogliare in un volume di acqua distillata contenuto nel tubo mentre il grado di vapor d'acqua nel flusso viene regolato agendo sulla temperatura della camera di umidificazione che è controllata da una termocoppia posta all'interno del sistema di umidificazione e misurato dalla sonda di umidità posta sul fondo della piastra della camera di reazione.



*Fig. 10.7 Vista d'insieme della parte pneumatica (sinistra) e particolare delle valvole 6 vie multi posizione (destra).*



Il “Mass Flow Control 1” (MFC1) è dedicato alla misura del flusso di gas contenente al suo interno la specie chimica inquinante. Il gas viene erogato da un “reservoir” contenente una miscela di gas standardizzata a concentrazione nota oppure può essere generato da speciali tubi di permeazione. Nel caso in cui il gas sia contenuto in bombole, generalmente il gas contaminante è diluito in azoto.

Il “Mass Flow Control 2” (MFC2) ha il compito di dosare la quantità di aria secca che fluisce all’interno del sistema che andrà a miscelarsi con il flusso in uscita dal MFC1 mentre il “Mass Flow Control 3” (MFC3) permette di dosare la quantità di vapor d’acqua in ingresso al circuito. Dopo la miscelazione dei gas, il flusso attraversa una valvola a 3 vie (VLV1) e quindi arriva al “Mass Flow Meter 1” (MFM1) che si trova a monte della camera di reazione (figura 10.8). Questo strumento è di tipo passivo ed ha il compito di registrare la portata totale del flusso di gas in ingresso alla camera di reazione del foto reattore.

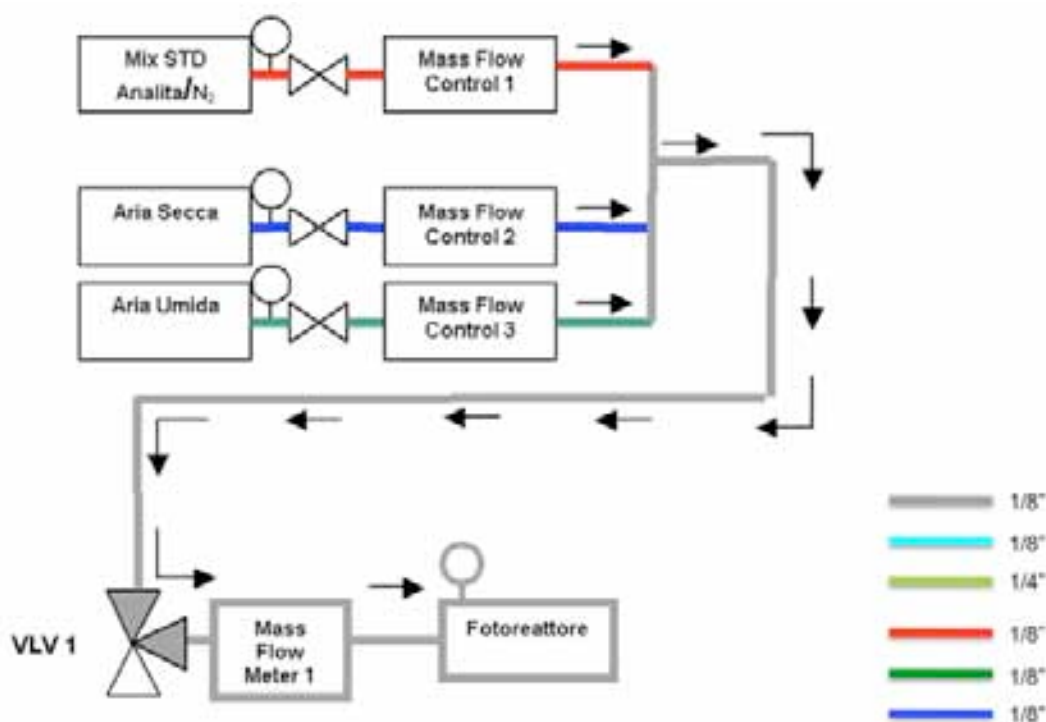


Fig. 10.8. Schema di ingresso del gas nella camera di reazione.



### 10.2.3 Sistema di flussaggio e rilevazione dei gas in continuo

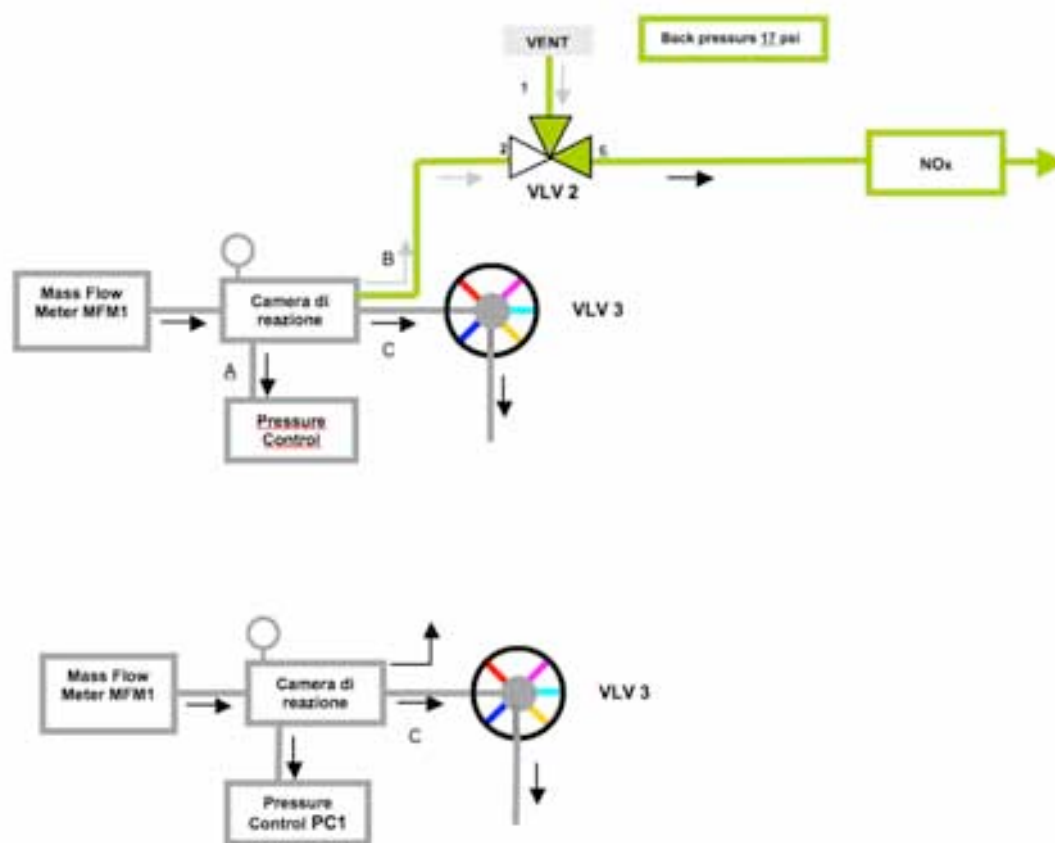


Fig. 10.9. Flussi in uscita dalla camera di reazione.

Dalla camera di reazione escono tre “stream” (figura 10.9), un flusso (A) raggiunge un “Pressure Control” (PC1) di tipo “upstream”, settato a 17 psi, che ha il compito di misurare e regolare la pressione interna al foto reattore: il controllo della pressione all’interno della camera di reazione è importante sia dal punto di vista della sicurezza del sistema, che vede nella finestra di quarzo ottico il suo punto debole, sia al fine di creare le giuste prevalenze di pressione nei confronti dei circuiti che, come vedremo in seguito, vanno ad alimentare gli strumenti di misura collegati al sistema. Un secondo flusso (B) è direttamente collegato con lo strumento che ha il compito di monitorare la concentrazione degli ossidi di azoto (chemiluminescenza). Il circuito è costituito da un tubo da ¼” inertizzato con trattamento Siltek®; la valvola [VLV2] a tre vie - due posizioni ha il compito di regolare, con la sua commutazione in posizione 2, l’inizio e la fine di ciascun ciclo di campionamento e misura.

Quando il sistema non è in fase di campionamento attiva, la VLV2 ha l'uscita common [c] collegata allo strumento di misura ed invia quindi aria ambiente (posizione 1). Lo strumento per l'analisi della chemiluminescenza è dotato di una pompa interna con portata settata costantemente a 0.65 L/min ed esegue quindi un campionamento costante dei gas in ingresso.

Il terzo flusso [C] prosegue verso una valvola “multistream” [VLV3] (a 6 vie multi posizione, bidirezionale) grazie alla quale il sistema indirizza il flusso di gas rispettivamente verso la gas massa o in una linea predisposta oppure in un circuito chiuso (loop).

Nell'immagine 10.10 è evidenziato il flusso del gas quando si esegue il campionamento mediante GC-MS in continuo. Il particolare della valvola interna al forno del GC evidenzia la linea del LOOP1 dedicata al campionamento e all'iniezione in colonna GC dell'effluente dalla camera di reazione del fotoreattore. In questo caso, a causa delle specifiche modalità analitiche della tecnica GC-MS, c'era la necessità di prelevare piccole aliquote di gas dal flusso in arrivo; la soluzione è stata trovata inserendo una valvola a 10 vie-2 posizioni che permette l'iniezione in colonna del contenuto del LOOP1 grazie alla rotazione di 36° in senso orario.

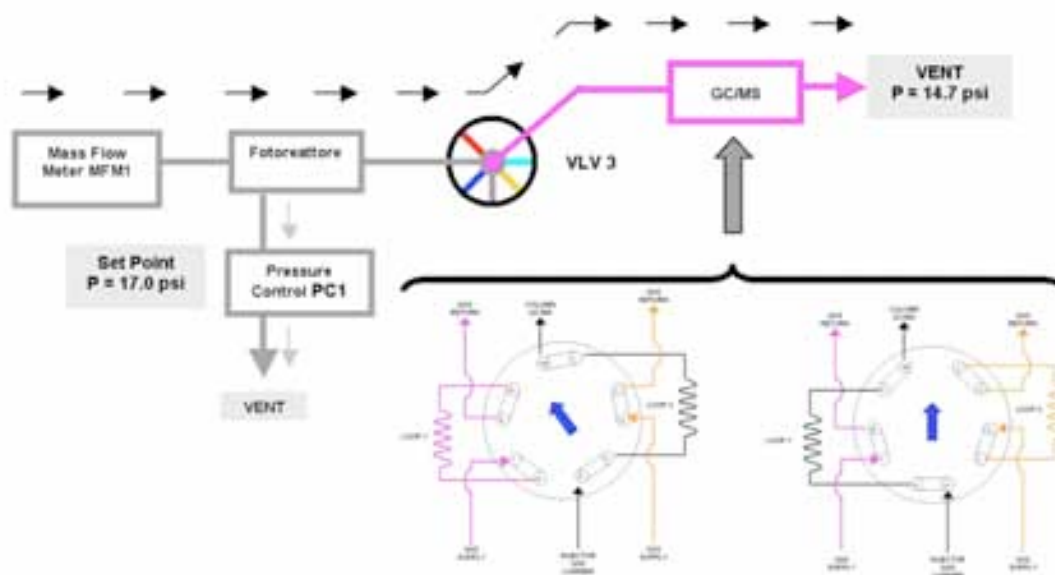


Figura 10.10. Sistema di flussaggio del gas verso la Gas-Massa.

### 10.2.4 Sistema di flussaggio e rilevazione dei gas in discontinuo

Nelle misure in modalità discontinua è necessario provvedere ad un accurato lavaggio e condizionamento del sistema, per questa ragione è stato progettato un “loop” dedicato.

Nella figura 10.11 è riportato il layout del “loop” principale con particolare riferimento alla fase di lavaggio e condizionamento del sistema che precede tutti i cicli analitici impostabili sull'apparecchio. Il ciclo di condizionamento ha lo scopo di ottenere una composizione costante ed omogenea del gas contaminante all'interno del sistema. In pratica per ogni ciclo analitico è possibile impostare il volume di gas necessario a condizionare l'intero circuito dello strumento. Nel caso specifico si è fissato in 50 litri il volume di lavaggio e condizionamento, pari a 10 volte il volume del reattore.

La misura di questo volume avviene per mezzo del “Mass Flow Meter 1” MFM1. Quando questa condizione sarà soddisfatta il sistema darà il consenso affinché si possa passare alle fasi successive indicate dal metodo di analisi.

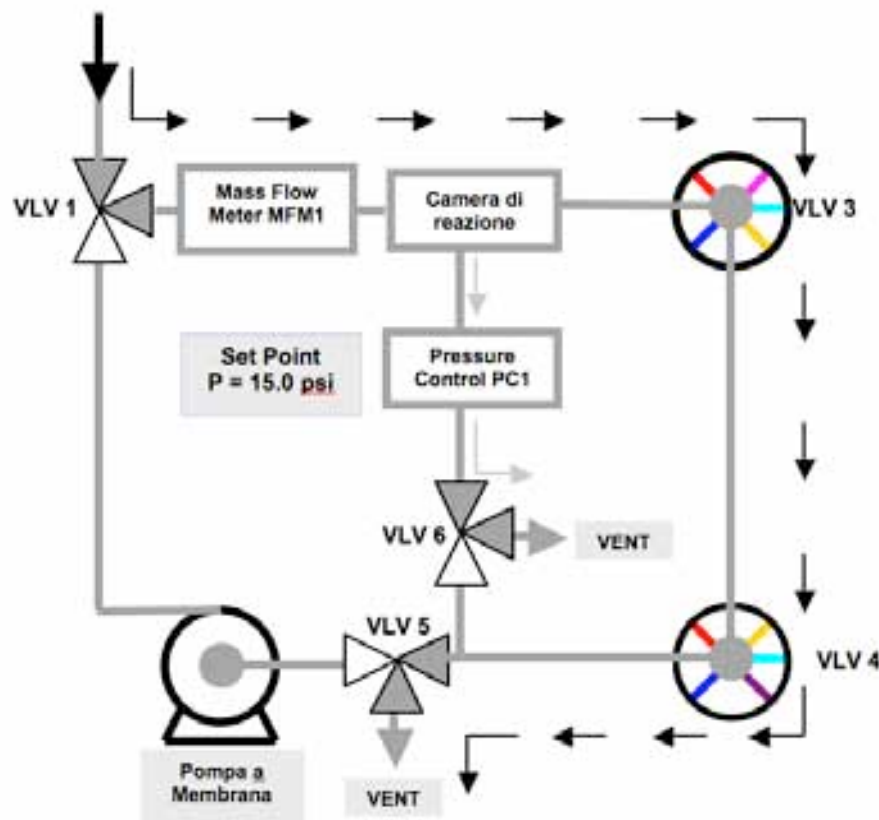


Fig 10.11. Loop per il lavaggio e condizionamento del sistema.

Nella figura 10.12 viene evidenziato lo schema di funzionamento dell'analisi degli  $\text{NO}_x$  in modalità discontinua. In particolare, una volta terminata la fase del condizionamento come descritto in precedenza, il gas da analizzare viene accumulato in una bag in TEDLAR<sup>®</sup>, un materiale polimerico non permeabile ai gas per mezzo della valvola VLV4 posizionata su di una "dead end".

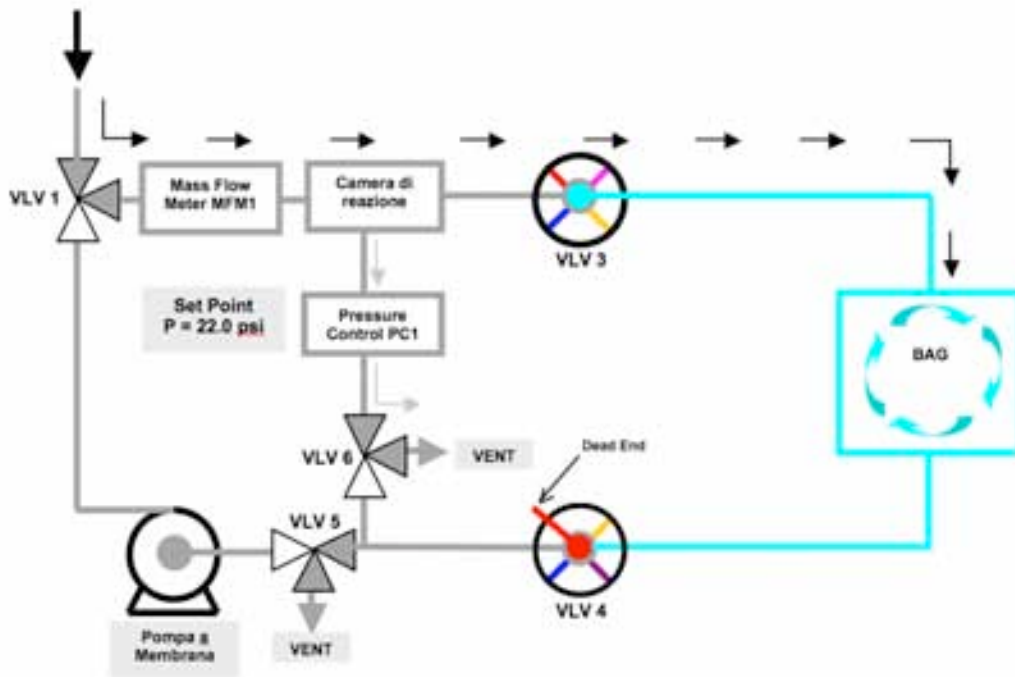


Fig.10.12. Schema del circuito per la misura in discontinuo dei gas.

Una volta terminata la fase di riempimento della sacca la pompa a membrana farà circolare il gas nel circuito chiuso attraverso la camera di reazione, dove sarà attivata la sorgente luminosa (figura 10.13).

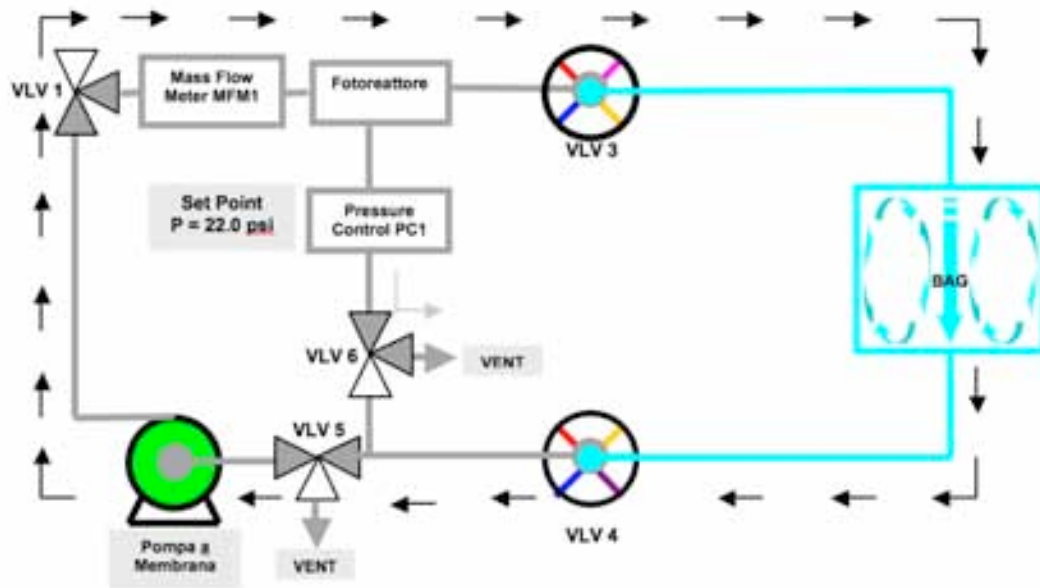


Figura 10.13. Circuito di analisi in discontinuo.

Durante il ciclo di “loop”, la valvola VLV 2 viene commutata, nei tempi definiti dal protocollo di analisi, nella posizione rappresentata permettendo così il campionamento del gas e la misura da parte della chemiluminescenza (figura 10.14).

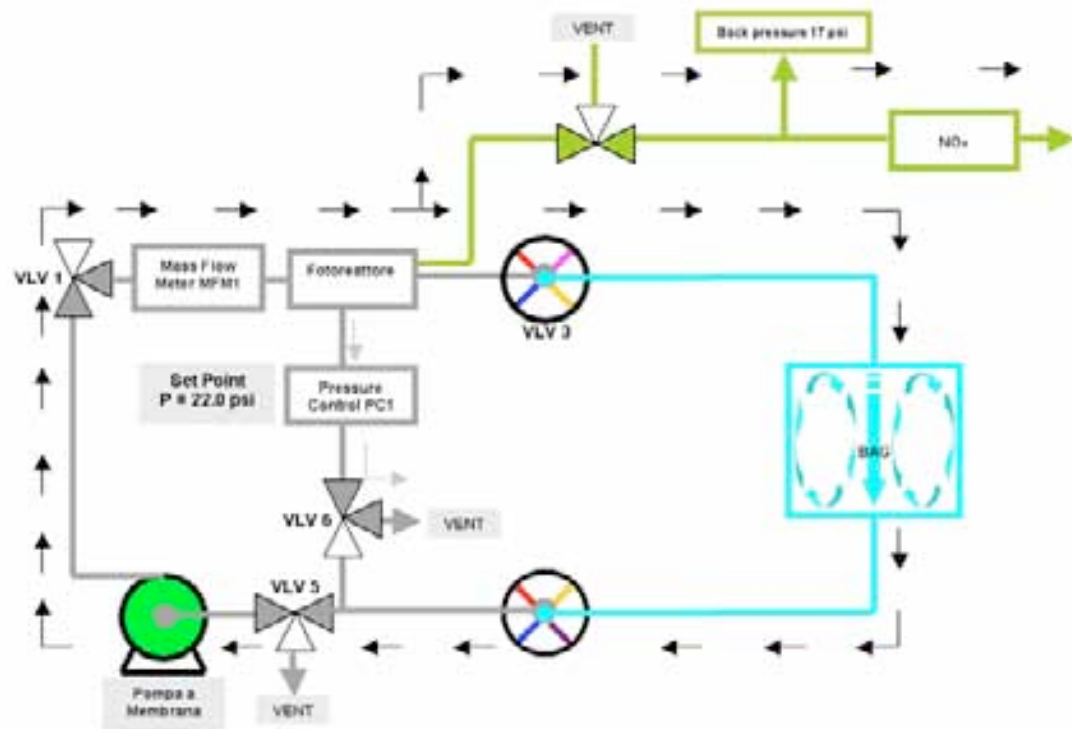


Fig. 10.14. Schema del campionamento del gas da parte della chemiluminescenza.

In riferimento al sistema di campionamento in discontinuo dei VOCs, in figura 10.15 è evidenziato il “loop” che permette al gas di fluire nel foto reattore e attraverso la camera di reazione durante la fotodegradazione dei contaminanti. In figura 10.16 si può vedere il circuito del gas dopo la commutazione delle valvole VLV3 e VLV4 nella modalità che permette il campionamento e la misura del gas da parte della GC-MS.

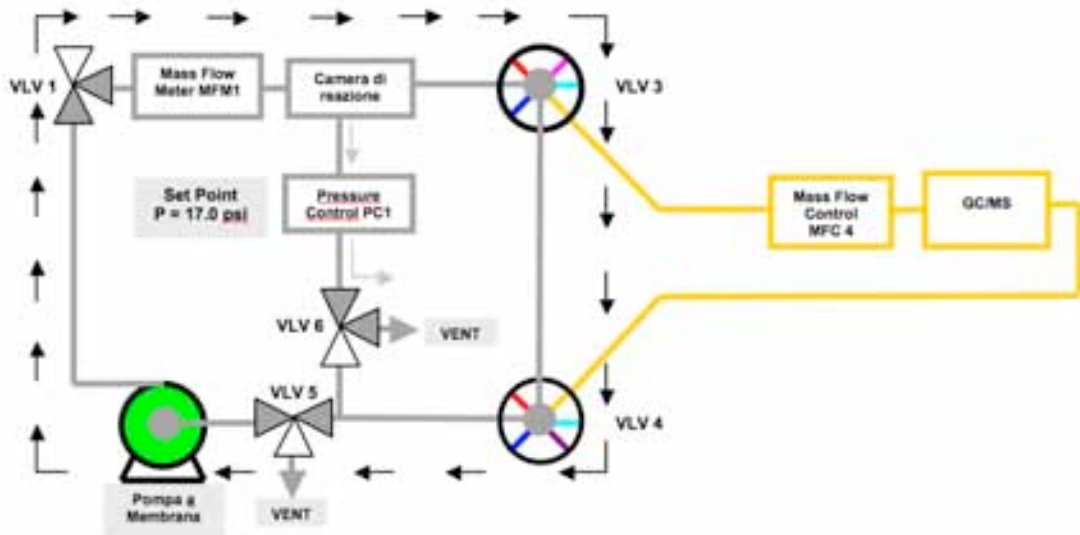


Fig. 10.15 Loop del gas nel circuito per la misura mediante GC-Massa,

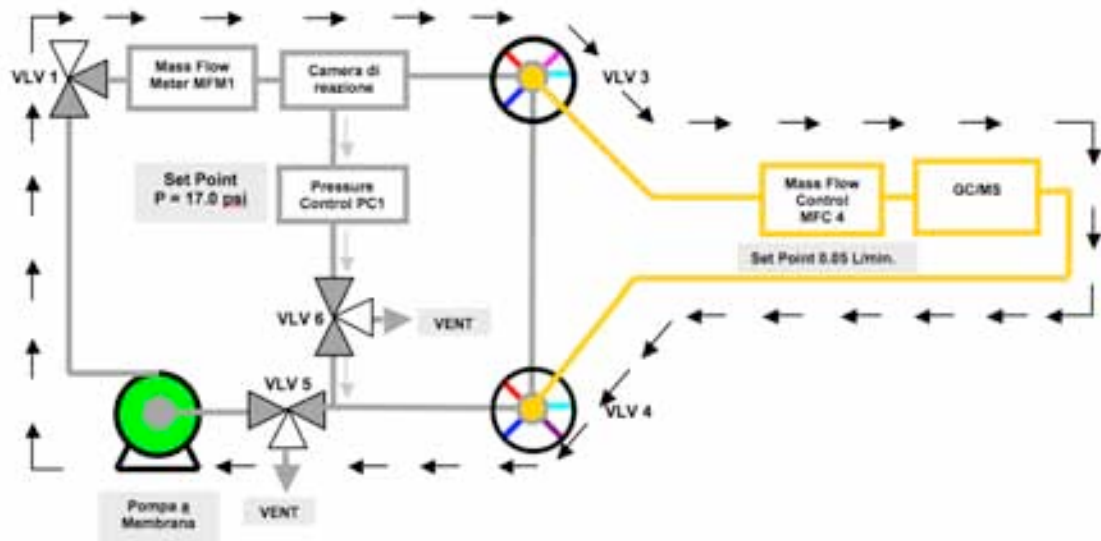


Fig. 10.16. Campionamento del gas verso la GC Massa nella modalità discontinua.

Nello schema riportato in figura 10.17 è riportato il particolare della valvola interna al forno della GC-massa ed evidenzia la linea del LOOP2 dedicata al campionamento e all'iniezione in colonna GC dell'effluente dal fotoreattore. L'iniezione in colonna del

contenuto del LOOP2 avviene grazie alla commutazione della valvola 10 vie due posizioni eseguendo una rotazione di  $36^\circ$  in senso antiorario.

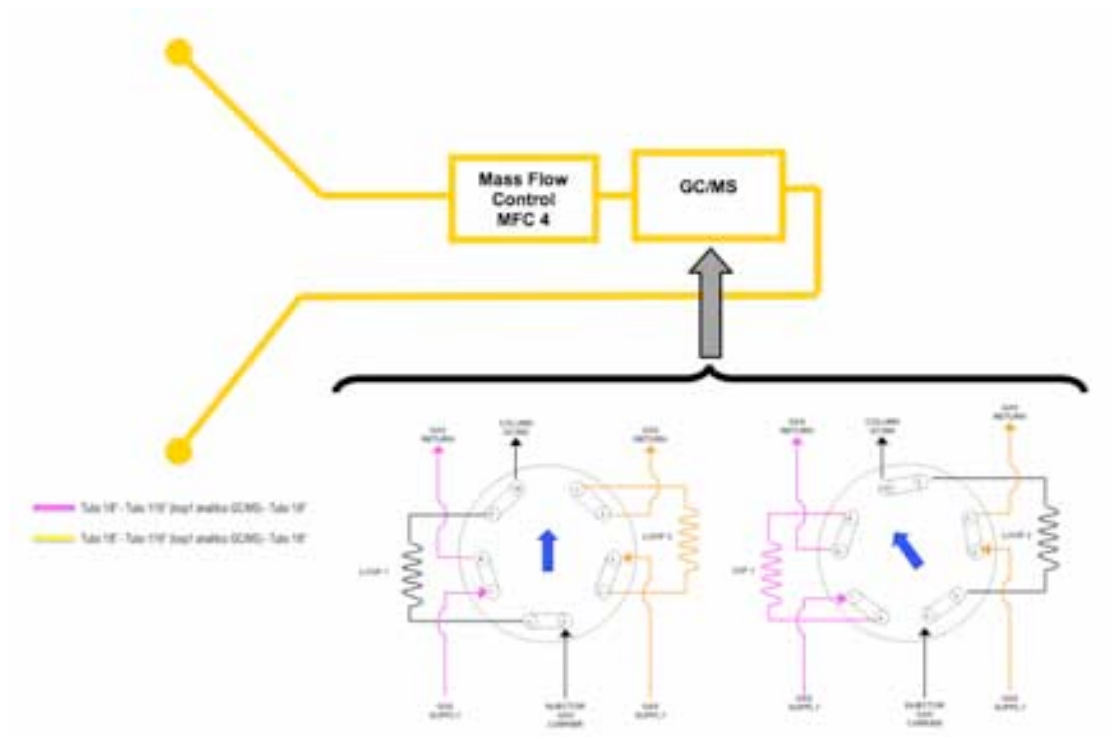


Fig.10.17. Particolare della valvola a 10 vie 2 posizioni utilizzata per il campionamento del gas

### 10.2.5 Sistema di diffusione del gas sul campione

Dal momento che i campioni dei substrati nano strutturati con biossido di titanio presentano una geometria planare, è necessario che il flusso di gas si propaghi tangenzialmente sulla superficie in modo da garantire la massima interazione con lo strato attivo. Esperimenti empirici con filetti di fumo hanno dimostrato che una semplice geometria come quella riportata in figura 10.18 è sufficiente a garantire buone prestazioni al sistema. L'erogatore è costituito da un semplice tubo piegato a  $45^\circ$  la cui bocca di uscita è collocata 2-3 mm. al di sopra della superficie attiva:

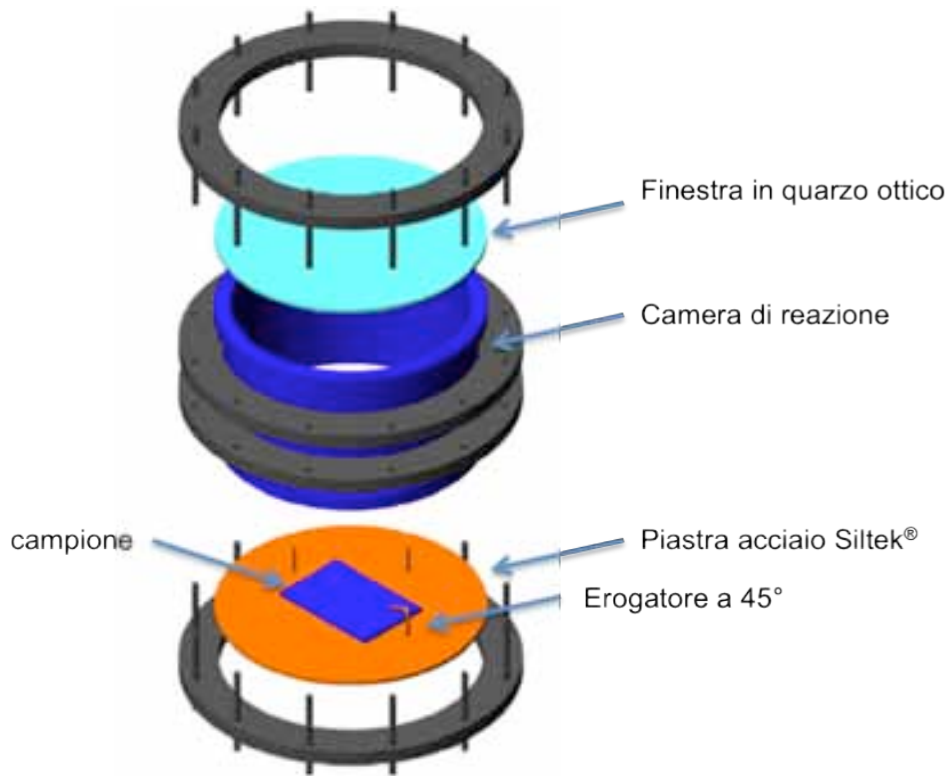


Fig.10.18. Schema dell'erogatore di gas

Per garantire una diffusione più omogenea è stato anche studiato un erogatore che permettesse una diffusione tangenziale su tutta la superficie del campione: nella figura 10.19 si può vedere lo schema costruttivo della struttura, costituita da un anello tubolare in acciaio trattato Siltek® di dimensioni 12 cm x 10 , del diametro interno di 1,75 mm, sul cui lato lungo sono stati praticati mediante laser una serie di fori del diametro di 0,36 mm disposti su due file sfalsate di un angolo di 30° a 3,6 mm di distanza. L'anello è tenuto sopra il campione in modo che la sezione forata si trovi immediatamente al di sopra del bordo esterno del campione. Test di efficienza non hanno tuttavia mostrato fino ad oggi incrementi significativi rispetto alla configurazione adottata in figura 10.18.



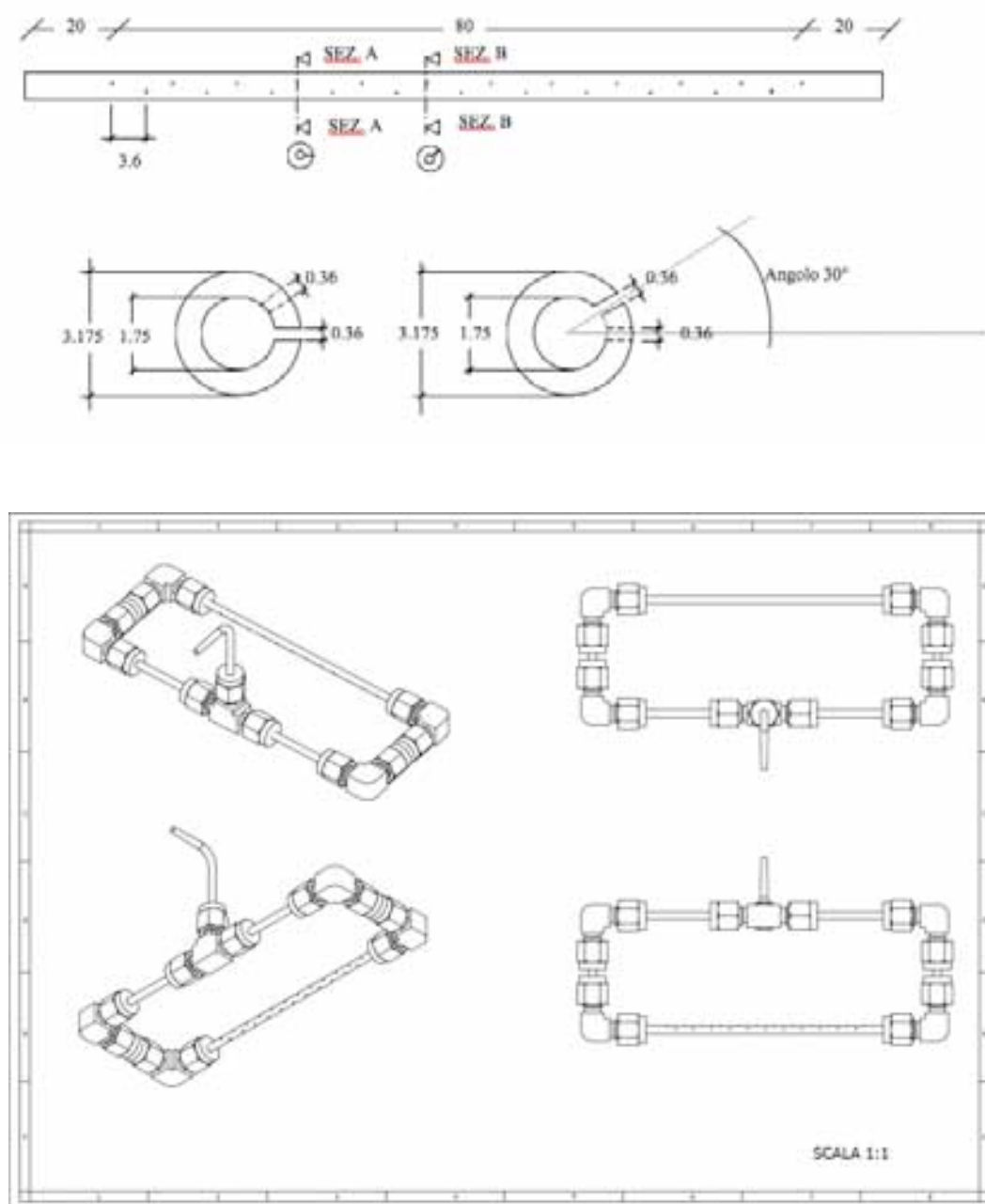


Fig.10.19. Schema dell'erogatore di gas ad anello

### 10.2.6 Sistema di illuminazione

In figura 10.20 si può vedere l'immagine del sistema d'illuminazione del fotoreattore. La struttura montata sopra la camera di reazione permette una rapida sostituzione delle sorgenti luminose e la loro installazione a distanze programmabili in modo da variare a piacimento l'irradianza luminosa sulla superficie del campione.

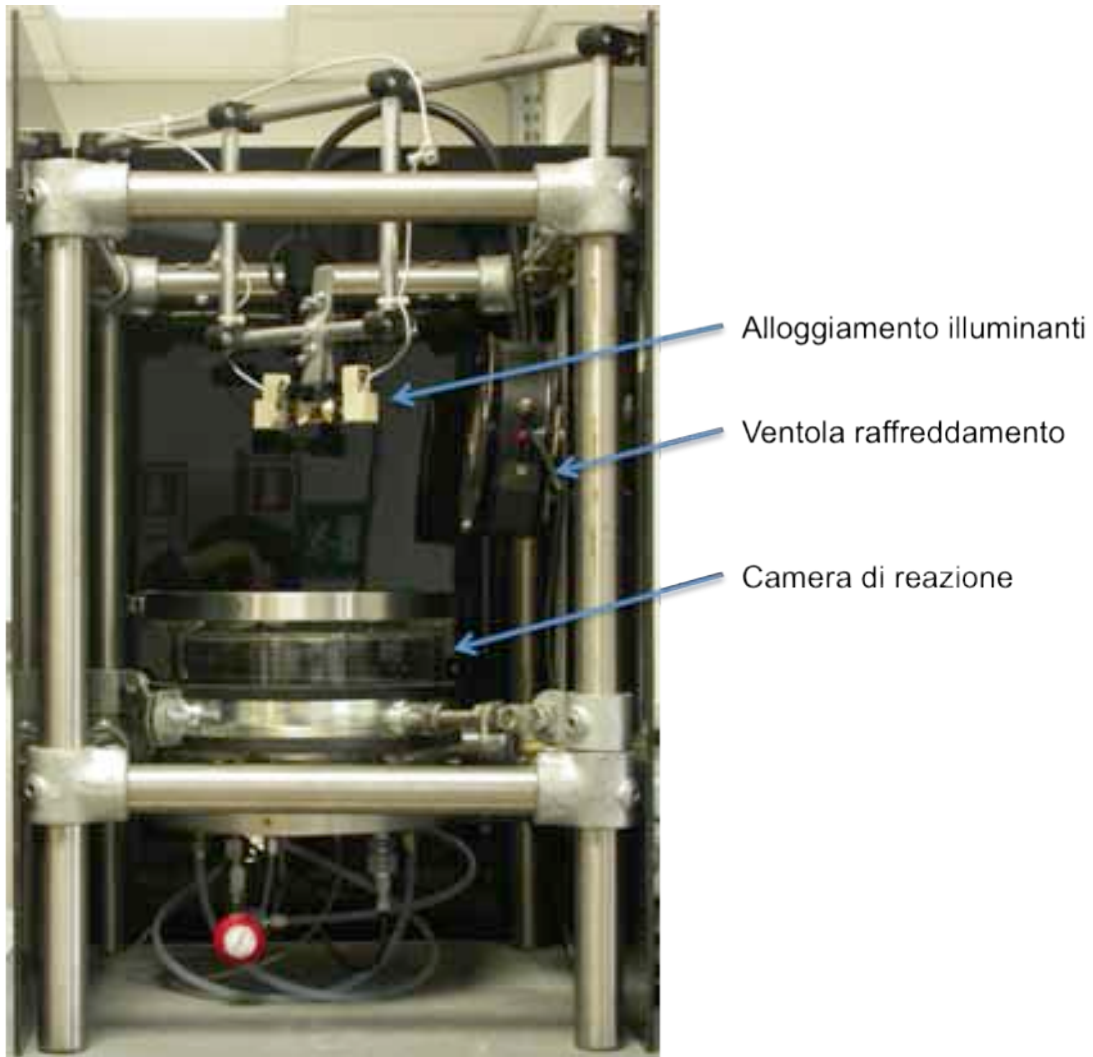


Fig.10.20. Sistema di illuminazione e camera di reazione

Per quanto riguarda la scelta delle sorgenti luminose in figura 10.21 sono riportati lo spettro solare medio e il valore dell'irradianza complessiva al top dell'atmosfera (costante solare) ed al livello del mare, in quest'ultimo caso sono stati presi i valori relativi all'equatore ed alle latitudini temperate. Come sappiamo l'intervallo spettrale che attiva il nano titanio cade circa tra 300 e 400 nm. (figura 10.22), in questo "range" di lunghezze d'onda, l'irradianza solare misurata all'equatore in una giornata serena è di circa  $55 \text{ W/m}^2$ , stimando quindi per le nostre latitudini un valore di irradianza media inferiore del 20%, si può impostare un valore sperimentale di irradianza di circa  $40\text{-}45 \text{ W/m}^2$  per una giornata senza nuvole.

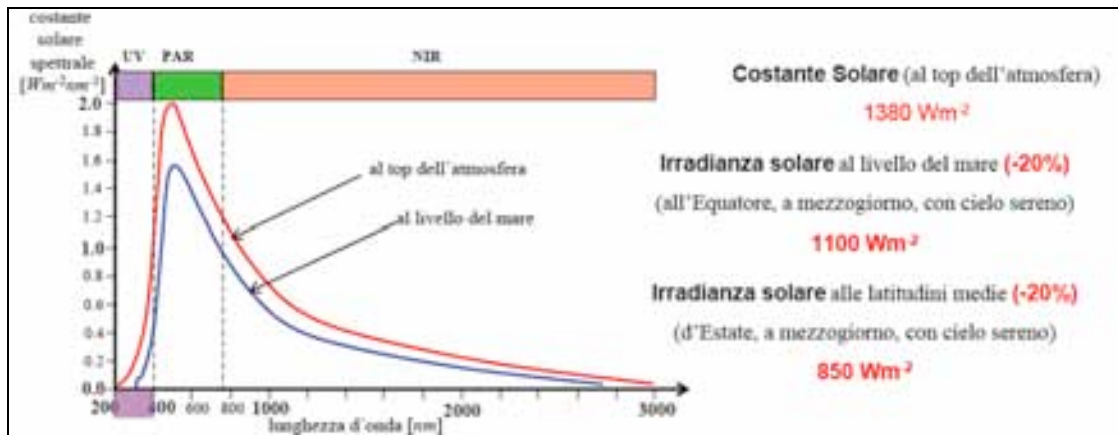


Fig.10.21. Spettro solare.

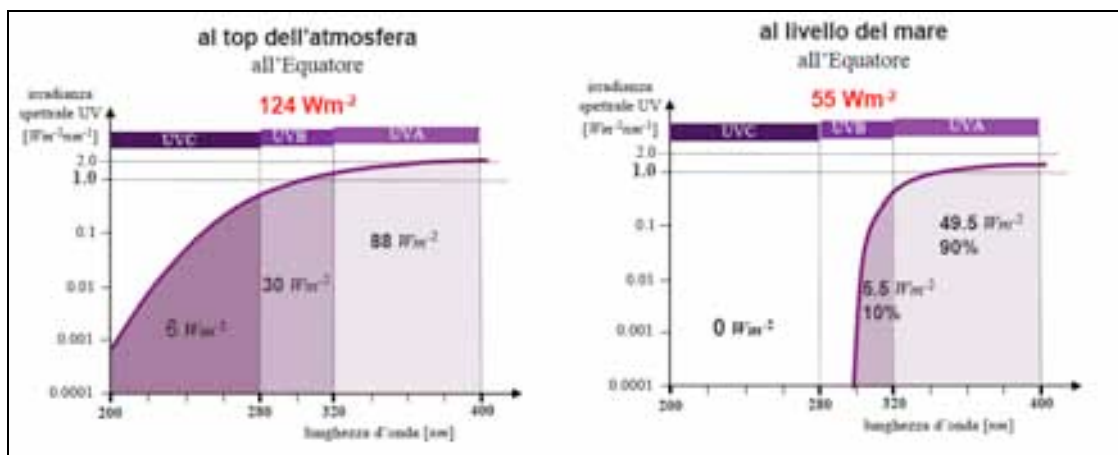


Fig.10.22. Irradianza solare nell'ultravioletto vicino.

Condizioni meteorologiche diverse possono essere valutate modificando la composizione spettrale, scegliendo quindi diverse sorgenti luminose e la distanza della sorgente dalla superficie del campione. In figura 10.23 è riportato come esempio uno spettro di irradianza solare ripreso con lo spettrofotometro Stellarnet EPP 2000\_C all'esterno del laboratorio CERICOL in una giornata nuvolosa: come si può osservare l'irradianza integrata nell'intervallo di interesse ( $300\text{-}400\text{ W/m}^2$ ) è in questo caso di soli  $25\text{ W/m}^2$ .

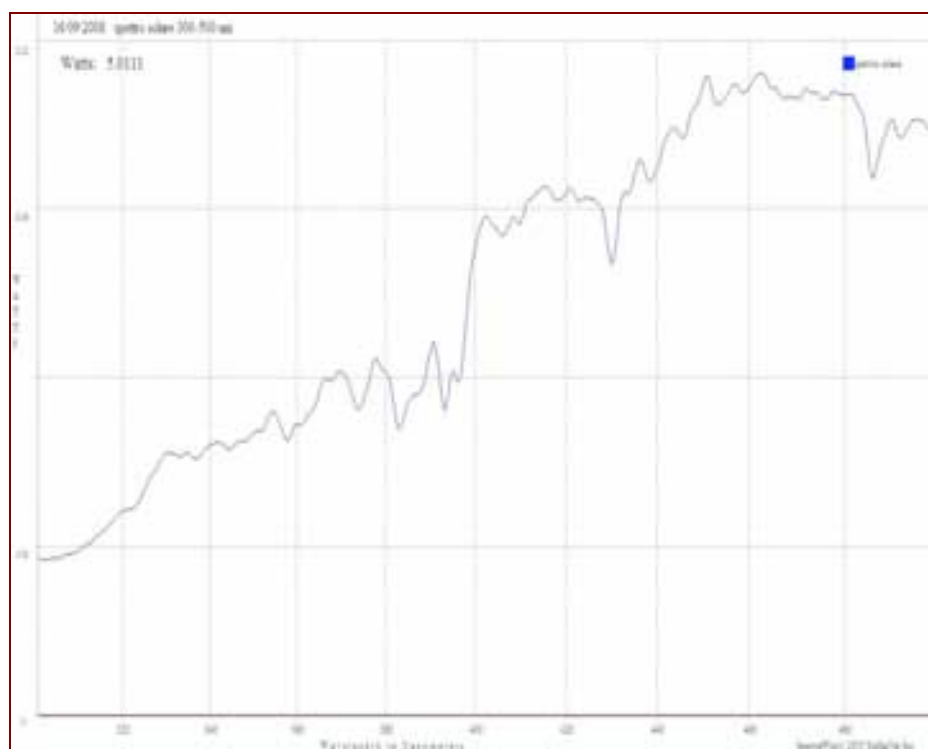


Fig.10.23. Irradianza solare nell'ultravioletto vicino, località: Sovigliana, data di campionamento: 14/05/2008, irradianza (300-400 nm): 25 W/m<sup>2</sup>.

La scelta delle sorgenti luminose deve quindi essere fatta in relazione allo spettro di emissione nell'intervallo di interesse ed alla irradianza integrata in quell'intervallo. In figura 10.24 sono riportate tre diverse lampade scelte in base ai requisiti sopra esposti. Per gli esperimenti di laboratorio è stata selezionata la Ultravitalux della Osram che permette di avere uno spettro UV-A molto simile a quello solare, tuttavia è stata presa in considerazione anche una lampada ai vapori di mercurio (H44GS-100M della Sylvania) per la sua forte emissione tutta concentrata nella regione di interesse ed un led UV (HEX Norlux) per le sue dimensioni ridotte e quindi per la possibilità di sviluppare sistemi di fotodegradazione più compatti.

La Ultravitalux è una lampada ibrida a vapori di mercurio e incandescenza quindi, come possiamo vedere anche dallo spettro nella figura 10.24, ha una forte emissione nella zona infrarossa dello spettro. La conseguenza di questa emissione IR è stata un considerevole riscaldamento all'interno della camera di reazione durante lo svolgimento del test (>40°C).

Poiché l'efficienza foto catalitica del nano anatasio dipende strettamente dalla temperatura e diminuisce con l'aumentare di T, è stato necessario studiare degli

opportuni sistemi per mantenere la temperatura costante all'interno della camera di reazione per tutta la durata (diverse ore) degli esperimenti di fotodegradazione.

La soluzione è stata l'istallazione di una ventola di raffreddamento vicino alla sorgente luminosa (figura 10.20), poiché tuttavia si osservava ancora un drift di temperatura durante lo svolgimento della prova si è provveduto ad installare un “filtro ad acqua” sulla sommità della camera di reazione.

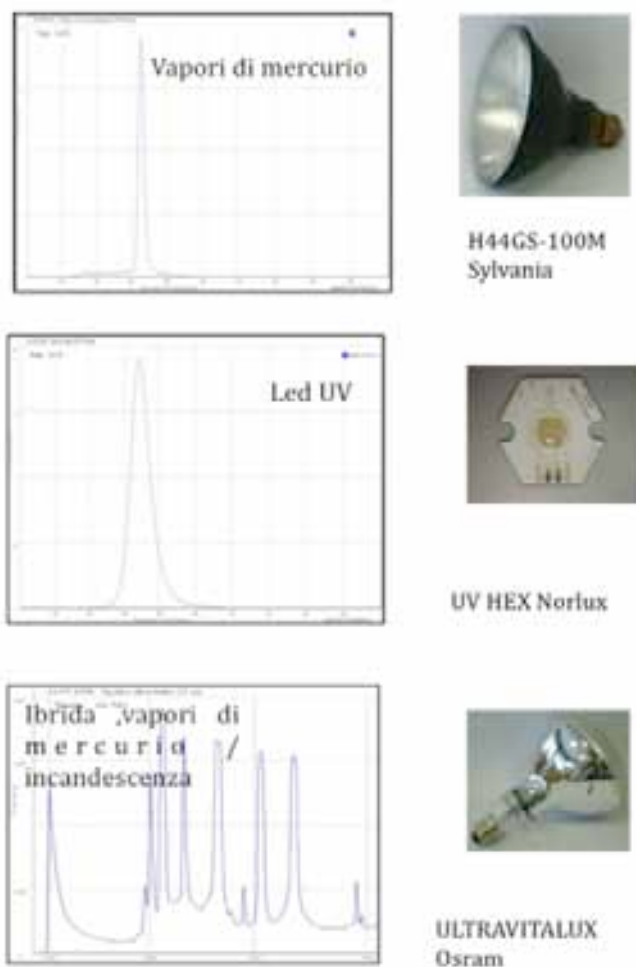


Fig.10.24. Sorgenti luminose.

Questo filtro è costituito semplicemente da una vasca in quarzo dello stesso diametro della finestra della camera e contenente uno spessore di circa 10 mm. di acqua distillata. Il volume di acqua è sufficiente per bloccare la radiazione infrarossa lasciando passare la quasi totalità della radiazione nel vicino ultravioletto.



*Fig.10.25. Visione d'insieme del fotoreattore (sinistra). Sistema di flussaggio dei gas e reservoir (destra).*

## 10.3 Funzionamento del sistema

I requisiti del sistema sviluppato sono riassunti nello schema riportato di seguito:

- Possibilità di utilizzare sorgenti luminose con diverse caratteristiche spettrali.
- Produzione di aria contaminata con definita concentrazione degli inquinanti gassosi e tenore di umidità controllato.
- Analisi degli inquinanti outdoor ( $\text{NO}_x$ ) e indoor (VOCs).
- Possibilità di analizzare ampie superfici foto catalitiche.
- Possibilità di effettuare cinetiche di degradazione.
- Validazione dei risultati analitici.
- Possibilità di effettuare analisi in ambienti esterni.

Come si è detto, i gas utilizzati per la preparazione della miscela vengono spillati da bombole al cui interno sono stoccati gas standardizzati di cui si conosce esattamente la concentrazione sia per quanto riguarda la composizione della matrice ( $\text{N}_2$  ;  $\text{O}_2$  ;  $\text{H}_2\text{O}$ ) sia per quanto riguarda la concentrazione delle VOCs e/o  $\text{NO}_x$ , in alternativa possono essere utilizzati appositi tubi di permeazione che generano quantità controllate della specie gassosa richiesta mediante un forno riscaldato in cui viene posta un'ampolla contenente il precursore.

I flussi in ingresso al sistema sono tre:

- Alimentazione Aria Secca
- Alimentazione Aria Umida
- Alimentazione Gas Analita

Attraverso la combinazione dei flussi in ingresso al sistema si riesce ad ottenere di volta in volta la composizione della miscela desiderata ed a controllarne la portata. A tale scopo ogni canale di alimentazione è controllato da un mass flow meter che, grazie alla sua elevata precisione, è in grado di garantire un'accurata regolazione del flusso di gas. I flussi dei gas si congiungono su un'unica linea che grazie a una valvola a tre vie viene convogliata verso la camera di reazione del fotoreattore.

All'ingresso della camera è posto anche uno strumento per la misura della portata complessiva, in questo modo si può avere un feedback sulle regolazioni dei tre flussi che alimentano il sistema. Il flusso di gas in uscita dal sistema viene gestito di volta in volta in base alle modalità del processo riportate nella seguente tabella:

1. Flusso NO<sub>x</sub> continuo
2. Flusso VOCs continuo
3. Flusso NO<sub>x</sub> discontinuo (ricircolo)
4. Flusso VOCs discontinuo (ricircolo)

### 10.3.1 Analisi dei NO<sub>x</sub> in continuo

Nel caso in cui si lavori in modalità **1**, il gas, dopo essere passato all'interno del fotoreattore, viene inviato attraverso il circuito disegnato in verde nella figura 10.9 ad un detector a chemiluminescenza che misura la concentrazione di NO e di NO<sub>2</sub>. La concentrazione totale di ossidi di azoto è definita dall'espressione:

$$conc. NO_x = conc. NO + conc. NO_2$$

### 10.3.2 Analisi dei VOCs in continuo

Nella modalità di lavoro **2** il gas, dopo essere passato all'interno del fotoreattore, viene inviato mediante una valvola multiposizione ad una gas-massa (GC/MS) munita di valvola di campionamento per mezzo della quale sarà misurata la concentrazione dell'analita nella miscela gassosa. La valvola di campionamento della GC/MS è munita di due LOOP di campionamento denominato LOOP 1 e LOOP 2. Nel caso in questione il LOOP 1 sarà quello interessato al campionamento dei composti organici volatili in continuo. Il gas in uscita dalla camera di reazione passa nel circuito disegnato in magenta nella figura 10.26 riempiendo così il LOOP 1.



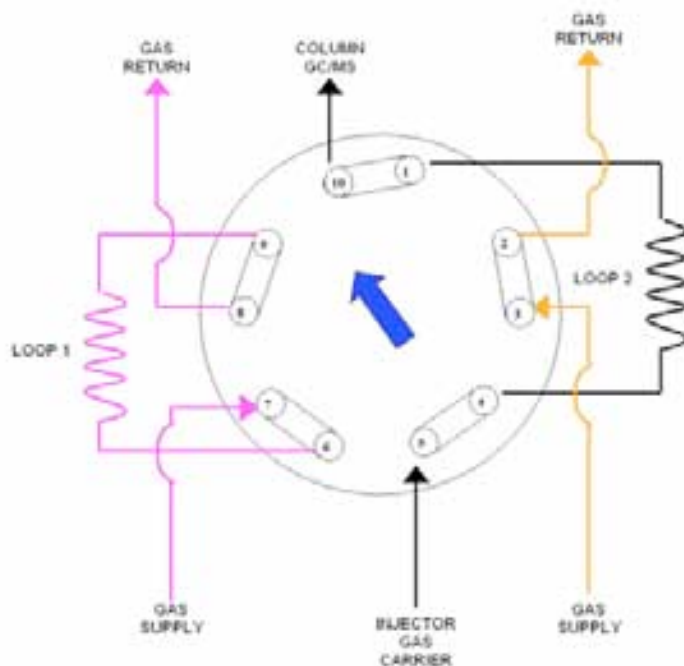


Fig.10.26. Valvola a 10 vie a 2 posizioni. In questa posizione viene riempito dal gas in esame il loop 1.

Al momento dell'esecuzione dell'analisi la valvola è commutata nella posizione raffigurata in figura 10.27 e il contenuto del LOOP 1 trasportato nella colonna del gascromatografo dal gas "carrier" (He) ed infine analizzato mediante lo spettrometro di massa.

L'utilizzo della valvola a 10 posizioni a monte della gas-massa si rende necessaria poiché il sistema di analisi dello strumento è quello del campionamento di piccole aliquote di gas da esaminare (circa 100 mL.), programmando la commutazione della valvola possiamo dunque eseguire campionamenti multipli in funzione del tempo.

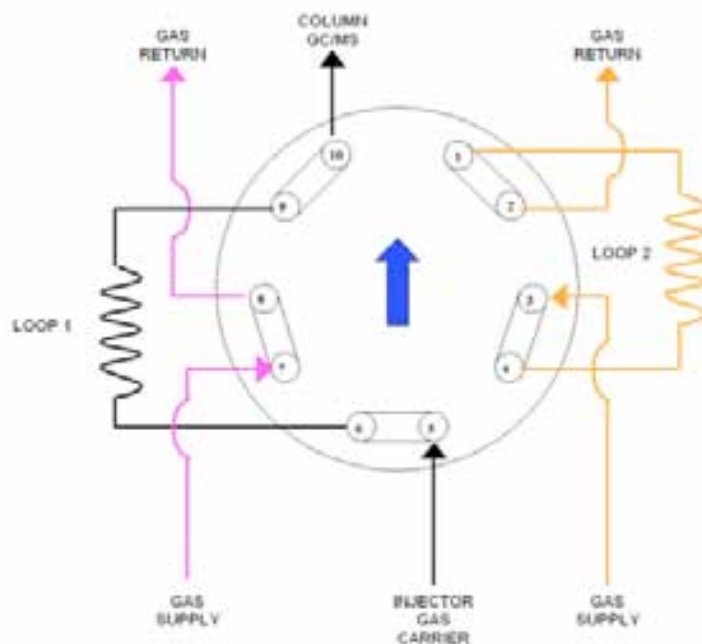


Fig.10.27. Valvola a 10 vie a 2 posizioni. In questa posizione è scaricato il loop 1 ed il gas in esame trasportato dal gas carrier allo strumento di misura.

Con le modalità di analisi **1** e **2** si eseguono test in continuo di foto degradazione su di un supporto con superficie funzionalizzata e lambito da un flusso costante di gas avente la medesima concentrazione di VOCs e/o NO<sub>x</sub> per tutta la durata della prova. Le modalità di lavoro **3** e **4** permettono invece di eseguire indagini di tipo cinetico in modo da poter stabilire l'efficienza dell'attività fotocatalitica di un campione esprimendo i risultati come quantità di analita fotodegradata per unità di superficie e di tempo.

### 10.3.3 Analisi dei NO<sub>x</sub> in discontinuo

In questa modalità di lavoro (**3**), all'inizio di ogni prova viene eseguito un condizionamento: la miscela di gas viene fatta fluire attraverso il sistema in modo che alla fine del condizionamento la composizione della miscela all'interno del fotoreattore sia costante ed omogenea. Nel circuito disegnato in ciano in figure 10.12 e seguenti è installata una sacca che ha la funzione di polmone e che serve quindi ad immagazzinare una quantità di gas tale che permetta, durante lo svolgimento della

prova, di campionare le quantità necessarie di gas e di alimentare in maniera continua il detector a chemiluminescenza.

La sacca può contenere fino a 100 litri di gas ed è stata realizzata con film di TEDLAR<sup>®</sup> termosaldato, materiale che ha una bassissima permeabilità nei confronti dei gas contaminanti.

Come già detto in 10.2.1, il volume nominale del sistema camera di reazione e tubi di flussaggio è di circa 5 litri, questo dimensionamento è giustificato dalla necessità di avere uno strumento sufficientemente compatto da poter lavorare in laboratorio ma anche da essere facilmente trasportabile all'esterno, inoltre è consigliabile avere all'interno della camera dei moti turbolenti tali da mescolare e omogeneizzare il gas in ricircolo. Nel caso del sistema sviluppato, le portate dei gas sono piuttosto modeste e quindi non è possibile eccedere nelle dimensioni del sistema onde evitare fenomeni locali di disomogeneità.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è che il detector a chemiluminescenza impiegato per la determinazione degli NO<sub>x</sub> ha una buona sensibilità in quanto riesce a misurare concentrazione nell'ordine dei ppb. ma necessita di una notevole portata di gas in ingresso (ca. 0.6 L/min.) e tempi di misura piuttosto lenti (ca. 40 sec/misura), soprattutto quando ci si avvicina al limite di rilevabilità dello strumento.

Tenendo quindi conto di tali aspetti è necessario l'utilizzo di un polmone o "reservoir" che permetta di eseguire analisi ripetute durante tutto lo svolgimento della prova, la scelta del contenitore con pareti non rigide evita variazioni di pressione e di conseguenza modifiche nel contenuto di umidità relativa, della concentrazione dell'analita, della temperatura ecc..).

L'uscita della sacca di stoccaggio è collegata a una valvola multiposizione (VLV 4) che devia il flusso verso una valvola a tre vie (VLV 5), la quale permette a sua volta di indirizzare il flusso verso uno scarico oppure verso una pompa a membrana dotata di testa FULL-PTFE che non ha superfici metalliche direttamente a contatto con i gas. La testa della pompa ha una portata massima di ca. 15 L/min. con mandata libera (a pressione atmosferica) ed è dotata in testa di un by-pass manuale che permette la regolazione della portata, essa ha il compito di fare fluire il gas all'interno del circuito che si forma commutando la valvola VLV 1 a monte del Mass Flow Meter (figura 10.13). Il riempimento della sacca si ottiene commutando la valvola VLV 4 collegata a valle della sacca su una "dead-line" e controllando attraverso il Mass Flow Meter MFM 1 la quantità di gas che va a riempire la sacca.

Eventuali aumenti di pressione che potrebbero danneggiare la sacca sono tenuti sotto controllo dal Pressure Control 1 [PC 1] che riporta la pressione a livelli di sicurezza (22 psi). Una volta che il sistema è condizionato si può iniziare il test, a tempi predeterminati commutando la valvola a monte della chemiluminescenza si invia il flusso di gas verso la chemiluminescenza permettendo in questo modo di determinare la concentrazione di  $\text{NO}_x$ .

Durante tutta la durata del test le eventuali variazioni di temperatura ed umidità relativa sono monitorate e i loro valori registrati, alla fine della prova si avrà così una cinetica del processo di fotodegradazione degli  $\text{NO}_x$ .

#### 10.3.4 Analisi dei VOCs in discontinuo

La modalità di lavoro **4** permette lo studio dei processi di fotodegradazione delle sostanze organiche volatili (VOCs). Come per la modalità **3**, descritta nel paragrafo precedente, il sistema deve essere preventivamente condizionato in modo da avere una composizione di analita omogenea all'interno del circuito (in arancio nelle immagini 10.15 – 10.17). In questo tipo di prova non si rende necessario l'utilizzo di un "reservoir" poiché il volume di gas impiegato per ciascuna analisi ( $< 1\text{cm}^3$ ) è molto esiguo e di gran lunga inferiore al volume complessivo del circuito.

Come si nota dagli schemi nelle figure 10.15 e 10.16, il gas nel circuito, disegnato in arancione, passa attraverso il Mass Flow Control MFC 4 che ha il compito di inviare un flusso costante di gas alla gas massa GC/MS. Eventuali aumenti della pressione vengono controllati anche in questo caso dal Pressure Control PC1.

All'interno del GC/MS la valvola di campionamento a 10 vie (figura 10.17) gestisce il campionamento del gas, in questo caso viene utilizzato il LOOP 2: nella figura 10.28 quando la valvola si trova in posizione "freccia verticale" il gas fluisce all'interno del LOOP 2. Al momento in cui la valvola è commutata (rotazione di  $36^\circ$  in senso antiorario) il contenuto del LOOP 2 viene trasportato dal gas "carrier" (He) in colonna.

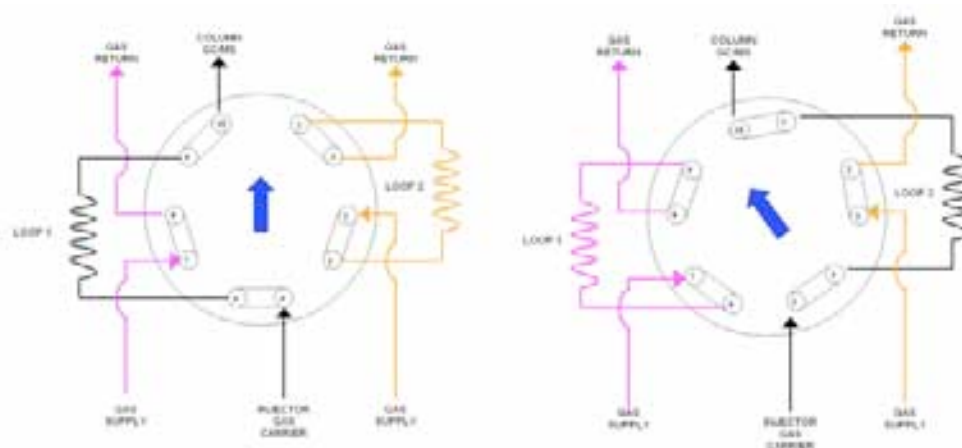


Fig.10.28. Valvola a 10 vie a 2 posizioni. Funzionamento per alimentazione della gas massa GC-MS.

Alla fine della colonna il campione è analizzato con uno spettrometro di massa.

## 10.4 Modifiche del sistema

In questo paragrafo sono descritti una serie di interventi migliorativi sul progetto iniziale, per ogni punto sono descritti i problemi emersi durante la fase di test e le azioni correttive su Hardware e Software intraprese per risolverli.

- Sin dai primi test effettuati, flussando nel sistema dell'aria secca in modalità discontinuo, si è notata una crescita del valore dell'umidità relativa nel gas. Dal momento che il circuito era stato correttamente condizionato, era da escludere la presenza di umidità residua all'interno del sistema; si è quindi pensato ad una possibile perdita nella camera di reazione oppure nel circuito del gas. Controlli effettuati sulle linee hanno escluso tuttavia questa possibilità. Dopo ulteriore verifica si è osservato che il problema iniziava a verificarsi ogni qualvolta la valvola VLV 2 interposta tra il fotoreattore e la chemiluminescenza veniva aperta (figura 10.9). Si è quindi capito che il problema era causato da un richiamo di aria ambiente attraverso il tubo VENT interposto tra la valvola e la chemiluminescenza: la soluzione è stata l'istallazione di una valvola di non ritorno regolata a circa 17 psi.

- Utilizzando bombole premiscelate Aria/H<sub>2</sub>O e mescolando poi questa miscela con il gas contenente l'analita si è osservato una difficile gestione del contenuto di umidità relativa nel circuito, si è allora deciso di risolvere il problema introducendo all'interno del sistema una trappola (tipo gorgogliatore) a sua volta alimentato con dell'aria secca. Al fine di evitare un riflusso d'acqua verso l'alimentazione dell'aria secca si è installata una valvola di non ritorno all'ingresso della trappola. Il sistema si è mostrato in grado di generare correttamente l'umidità richiesta.
- Durante le prime fasi di messa a punto dei metodi analitici si è riscontrata un'instabilità dei flussi di alimentazione e di conseguenza perdita di ripetibilità nella composizione della miscela gassosa. Si è inoltre osservato che lo strumento di misura della portata d'aria umida mostrava in maniera accentuata una forte disomogeneità nei valori di contenuto di vapor d'acqua. Ispezionando i tubi si è notata la formazione di condensa al loro interno e nello strumento di misura. La soluzione è stata quella di termostatare l'intera linea a una temperatura tale da evitare i problemi dovuti alla condensa. Si è deciso quindi di avvolgere un cavo riscaldante lungo l'intero sviluppo dei tubi controllando la temperatura con delle termocoppie disposte lungo l'intero sviluppo del sistema. La temperatura media dei tubi può essere impostata ed è visualizzata dal sinottico di controllo. Al fine di migliorare il sistema di umidificazione dell'aria il cavo riscaldante è stato utilizzato anche per termostatare la trappola di umidificazione. La trappola è stata dotata inoltre di una sonda tipo PT100 che ha il compito di misurare la temperatura del vapor d'acqua all'interno della stessa. Nei test successivi il sistema ha mostrato un netto miglioramento ma dopo un certo periodo di lavoro si è notata comunque una certa instabilità dello strumento di misura della portata dell'aria umida MFC3 (figura 10.29). Per risolvere definitivamente il problema, lo strumento stesso, costituito esternamente da un corpo di acciaio inox, è stato dotato di un sistema di termostatazione: sul misuratore di portata sono stati applicati due elementi riscaldanti con termocoppie integrate (figura 10.29). Il sistema è indipendente da quello del riscaldamento dei tubi ed è anch'esso settabile dal sinottico di controllo. I test successivi hanno

mostrato una stabilità molto buona del sistema anche dopo molto ore di lavoro continuato.

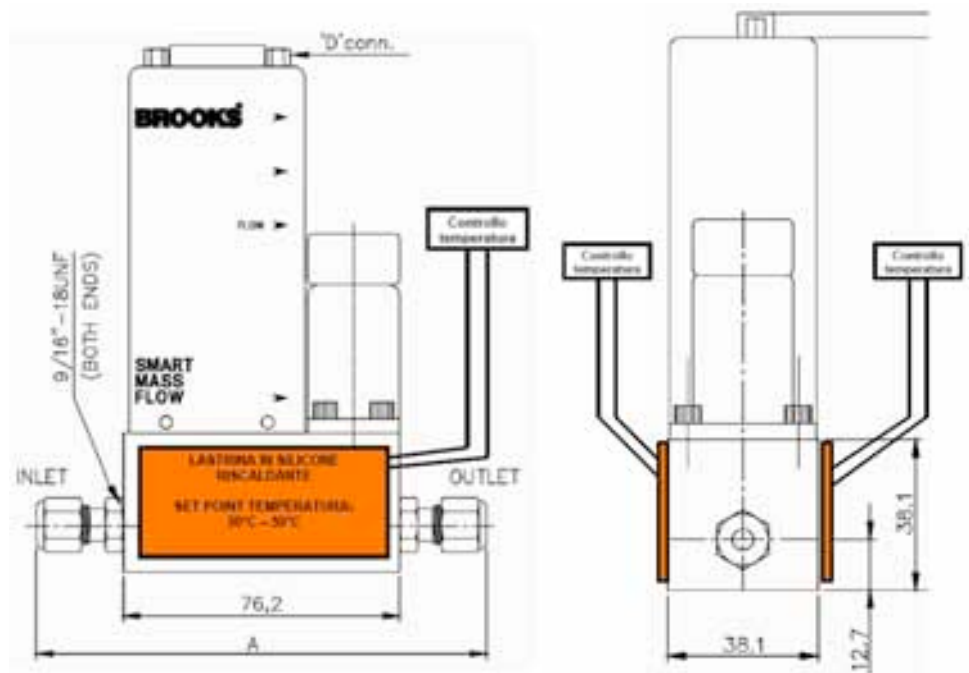
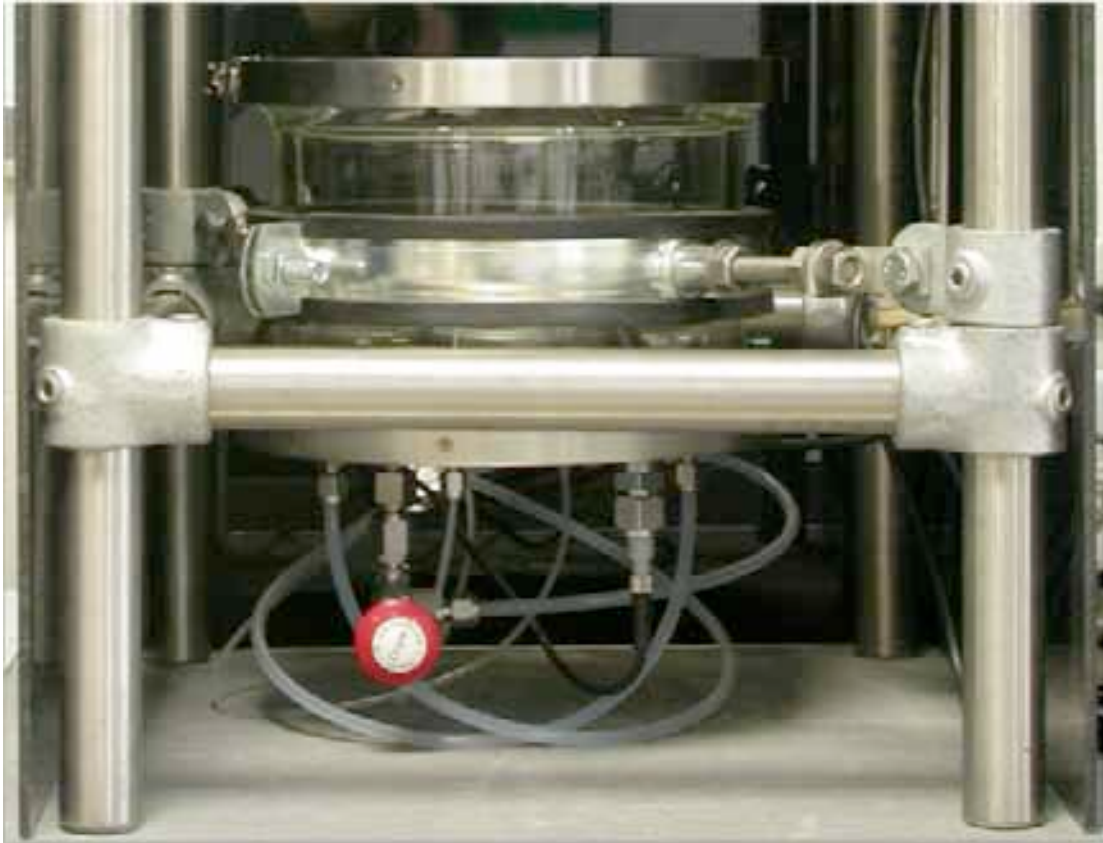


Fig.10.29. Mass flow Counter 3 con il sistema di riscaldamento per evitare fenomeni di condensa.

- Durante una sessione di test, a causa di una sovrappressione dovuta ad errato set-point del regolatore di pressione, è avvenuta la rottura della finestra in quarzo. Al fine di evitare problemi di questo genere il sistema è stato dotato di una valvola regolabile di sicurezza impostata a 20÷21 psi ed installata direttamente sulla piastra del reattore (figura 10.29).



*Fig.10.29. La camera di reazione, è ben visibile in basso la valvola di sicurezza.*

## 10.5 Il programma di lavoro

Nella figura 10.30 si vede lo schema sinottico del processo di analisi della fotodegradazione dei contaminanti gassosi. E' stato utilizzato il programma software Plant View® (HMI SCADA) che permette la supervisione, il controllo e l'acquisizione dei dati, esso si basa sulla tecnologia OPC divenuta uno standard nella automazione industriale e nel controllo di processo e integra Visual Basic (VBA) permettendo di adattare il software supervisore ad ogni specifica necessità.



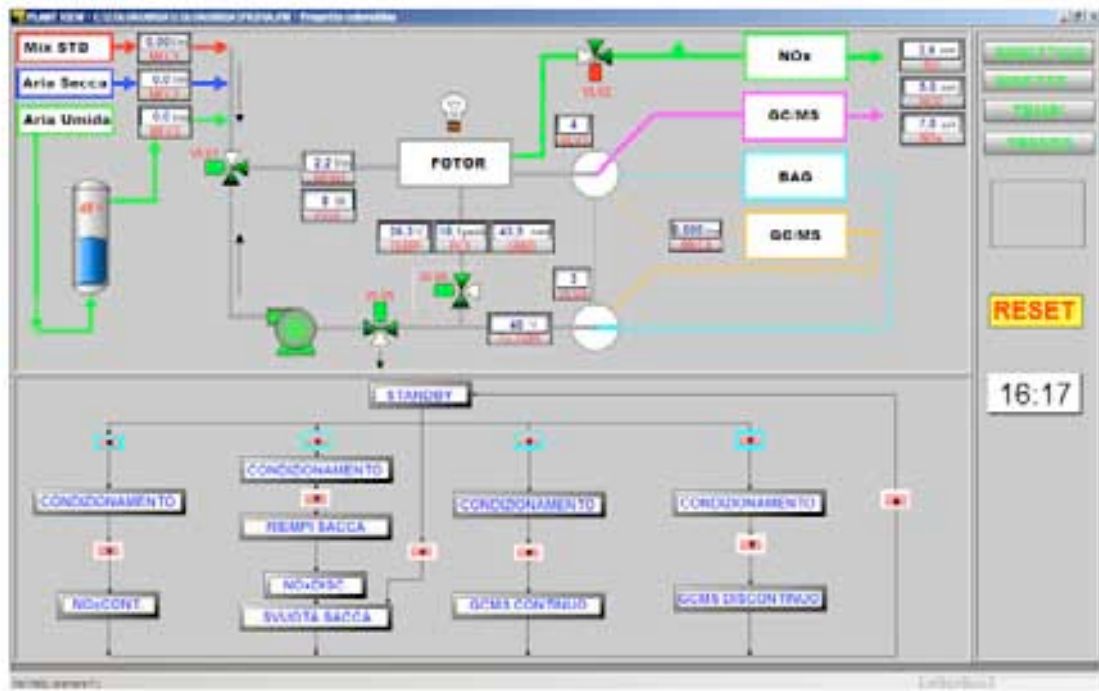


Fig.10.30. Il sinottico del programma di gestione.

Nella parte superiore della schermata si vede lo schema di funzionamento del sistema, i valori dei Mass Flow Control e del Pressure Control sono riportati nelle finestre insieme agli output delle sonde di temperatura, flusso ed umidità relativa. Lo stato on-off delle valvole è rilevato da segnali verdi e rossi mentre la commutazione delle valvole multivie è riportata graficamente. I diversi circuiti in continuo e discontinuo verso gli strumenti di misura sono rappresentati in colori diversi: verde per il sistema di analisi in continuo/discontinuo degli ossidi di azoto, magenta per l'analisi in continuo delle sostanze organiche volatili, in arancione è riportata infine la modalità di analisi in discontinuo dei VOCs. Il circuito in ciano è invece relativo al riempimento del "reservoir" e il flussaggio del gas a ricircolo per le analisi in modo discontinuo. In alto a destra tre finestre riportano in tempo reale i valori di NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> registrati alla chemiluminescenza mentre nella colonna a destra si trovano 4 pulsanti che permettono di passare alle altre schermate e funzioni del programma: Sinottico, Ricette, Tempi e Trends.

Nella parte inferiore della schermata sono riportati i settaggi per il lavaggio e condizionamento del circuito nelle quattro modalità di lavoro.

### 10.5.1 Le modalità di lavoro

Di seguito si riassumono le diverse modalità di lavoro permesse dal sistema:

#### 1 Analisi $\text{NO}_x$ in continuo

Il gas, dopo essere passato all'interno della camera di reazione, viene inviato ad un detector a chemiluminescenza che misura la concentrazione di NO e di  $\text{NO}_2$

*(concentrazione di  $\text{NO}_x = \text{concentrazione di NO} + \text{concentrazione di NO}_2$ )*

#### 2 Analisi VOCs in continuo

Il gas, dopo essere passato all'interno della camera di reazione, viene inviato ad gas cromatografo dotato di massa come detector che misura la concentrazione dei VOCs

#### 3 Analisi $\text{NO}_x$ in discontinuo

Il gas, dopo essere passato all'interno della camera di reazione, viene inviato ad un "reservoir" che serve da polmone per il sistema. Una volta iniziata l'analisi, il gas è mantenuto in ricircolo attraverso una pompa a membrana. Utilizzando un metodo di campionamento temporizzato misura la concentrazione di NO,  $\text{NO}_2$  ed  $\text{NO}_x$ .

#### 4 Analisi VOCs in discontinuo

Il gas, dopo essere passato all'interno del fotoreattore, è inviato ad "reservoir" che serve da polmone per il sistema. Una volta iniziata l'analisi, il gas è mantenuto in ricircolo attraverso una pompa a membrana. Utilizzando un metodo di campionamento temporizzato, il gas è campionato verso un gas cromatografo dotato di un detector di massa che misura la concentrazione dei VOCs.

## 10.5.2 Il menù ricette

I parametri di lavoro impostabili mediante software sono riportati nella seguente lista:

- Flusso del gas contaminante (analita) [Mix STD]
- Flusso dell'aria secca [Aria secca]
- Flusso dell'aria umida [Aria umida]
- Temperatura dei tubi [TEMP. TUBI]
- Temperatura del Mass Flow Control 3 [TEMP. MFC3]
- Pressione di set point [SP PRESSIONE]
- Set Point del Mass Flow Control 4 [SP MFC4]

Per quanto riguarda la programmazione del lavaggio e del condizionamento del sistema si possono inserire i seguenti valori (tabella 10.1):

Flusso di aria secca di lavaggio	[SP ARIA SECCA]
Volume di stand-by	[STAND BY]
Volume di lavaggio con gas analita nella modalità di misura dei NO <sub>x</sub> in continuo	[NO <sub>x</sub> CONTINUO]
Volume di lavaggio con gas analita nella modalità di misura dei NO <sub>x</sub> in discontinuo	[NO <sub>x</sub> DISCONTINUO]
Volume del reservoir	[RIEMPISACCA]
Volume di lavaggio con gas analita nella modalità di misura dei VOCs in continuo	[GC/MS CONTINUO]
Volume di lavaggio con gas analita nella modalità di misura dei VOCs in discontinuo	[GC/MS DISCONTINUO]

*Tab. 10.1. Valori inseribili nella programmazione dei condizionamenti.*

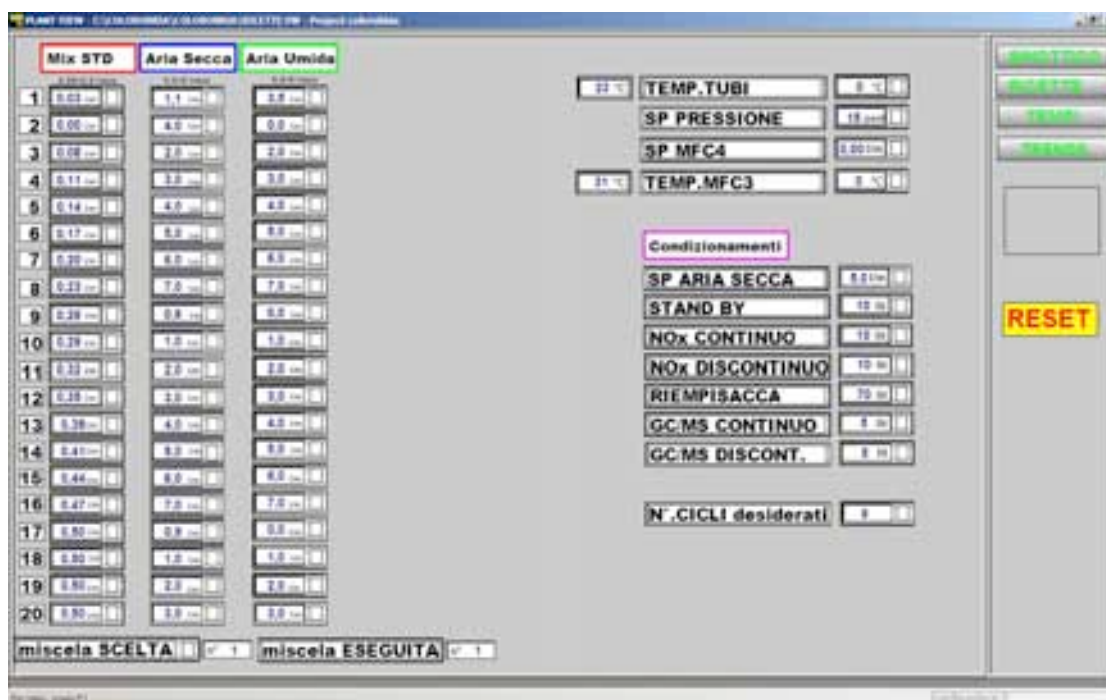


Fig.10.31. Il menù ricette.

I flussi dei gas in ingresso al sistema sono impostati dal menù RICETTE (figura 10.31). L'operatore ha la possibilità di inserire sino a 20 ricette di lavoro combinando i flussi di ogni singolo "stream" in base alla composizione desiderata.

Il "set point" [TEMP.TUBI] all'interno del menù RICETTE serve ad impostare la temperatura di termostatazione dei tubi dell'intero circuito del gas in modo da evitare la formazione di condensa. Impostando tale valore a 40°C si riesce ad evitare in genere fenomeni di accumulo di acqua nel circuito.

Per mezzo della finestra [TEMP. MFC3] viene impostata la temperatura di lavoro del Mass Flow Counter preposto a dosare la portata dell'aria umida; questo strumento si trova a dover lavorare con aria umida che fluendo al suo interno tende a condensarsi il fenomeno viene evitato scaldando il corpo in metallo dello strumento ad una temperatura di 75°C.

La finestra [SP PRESSIONE] serve a impostare la pressione di lavoro all'interno della camera di reazione mentre per mezzo del Pressure Control del tipo "up-stream" si riesce a tenere costantemente sotto controllo la pressione all'interno del sistema: in caso di un picco di pressione positiva lo strumento apre gradualmente e riporta la pressione al valore impostato.

A seconda della modalità e della fase di lavoro (analisi, condizionamento, lavaggio) si possono impostare diversi valori di “set point” del Pressure Control. Durante le fasi di campionamento, nelle modalità di lavoro in continuo, si rende necessario inviare al sistema di misura il flusso di gas con una piccola prevalenza di pressione: in tal caso il “set point” viene innalzato intorno a 17psi.

### 10.5.3 Il sottomenù condizionamenti

Per una corretta gestione del sistema è necessario eseguire un lavaggio con il gas da analizzare prima dello svolgimento del test, alla fine di ogni sessione di analisi si deve lavare il circuito con aria pura e secca fluendo un opportuno volume di gas durante il periodo di “stand-by” dello strumento.

Nella fase di CONDIZIONAMENTO il circuito del fotoreattore e la camera di reazione sono flussati con la miscela di gas che verrà utilizzata per il test mentre quando si vuole mettere in riposo il sistema (STAND-BY) sarà utilizzato un flusso di aria secca. In queste fasi poiché il gas che fluisce nel reattore è a perdere si cerca di evitare contropressioni impostando il SP PRESSIONE a 15 psi. Per ogni tipo di analisi si può impostare, sempre dal menù RICETTE, la quantità di gas, espressa in litri, necessaria a condizionare il sistema. Poiché il volume del reattore è di 5 litri si rende necessario fluire almeno 50 litri di gas per condizionare adeguatamente il sistema.

Nella fase RIEMPISACCA si deve garantire che la miscela in ingresso alla camera di reazione sia completamente immagazzinata nel “reservoir”, in questo caso è quindi necessario innalzare la soglia della pressione massima intorno a 22psi in modo da garantire il trasferimento completo nel polmone di riempimento. Il valore impostato nella finestra [RIEMPISACCA] definisce la quantità di gas che si desidera stoccare all'interno della sacca, la quantità dipende da numero di misure che si vogliono fare durante i cicli in discontinuo, ad esempio nel caso dei test degli NO<sub>x</sub> in modalità discontinua, vengono usati 80 litri di gas, sufficienti per eseguire 6 misure della durata di 5 minuti ciascuna.

### 10.5.4 Il menù tempi

Il menù TEMPI in figura 10.32 permette di impostare per ogni ricetta la cadenza con cui sono eseguite le analisi del gas in esame.

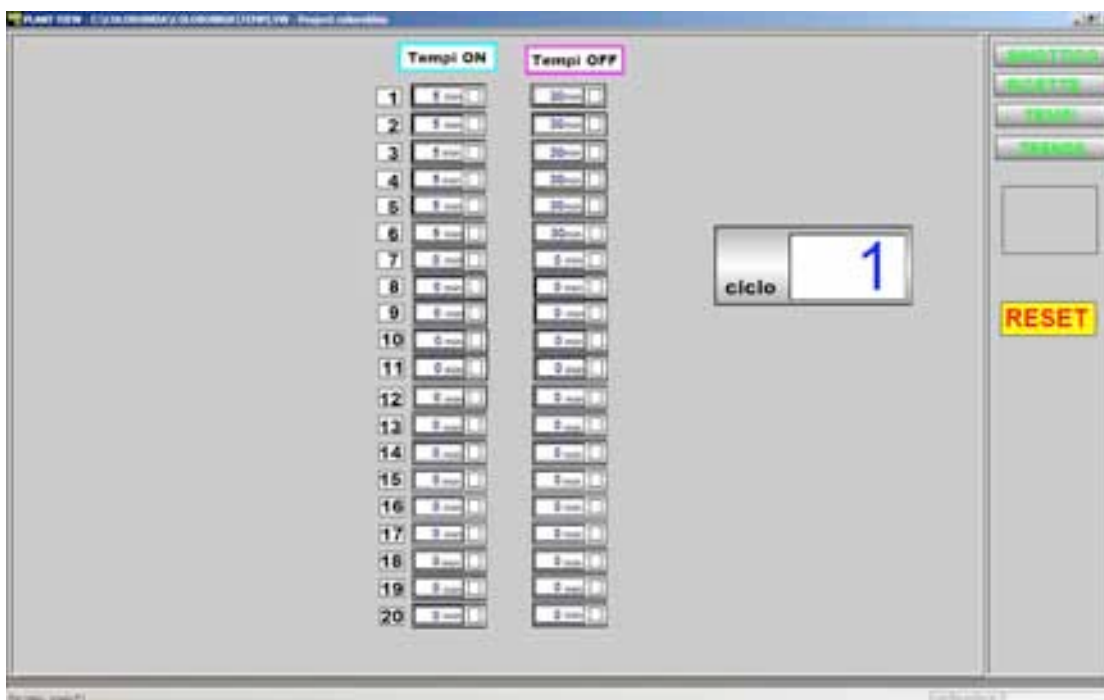


Fig.10.32. Il menù tempi.

In particolare il tempo ON rappresenta la durata del campionamento oppure, nel caso della modalità per l'analisi dei VOCs in discontinuo, il tempo in cui il gas viene commutato dal flusso nel LOOP al circuito di campionamento. Tali valori dipendono e devono essere impostati in modo tale da poter descrivere correttamente la cinetica di degradazione del campione che si sta analizzando. I tempi OFF rappresentano invece gli intervalli che intercorrono tra un campionamento e l'altro. Si possono impostare fino a 20 campionamenti successivi.

Per tutti i processi in discontinuo il primo campionamento (1 ON) è eseguito con la sorgente luminosa spenta e rappresenta le condizioni iniziali del processo. Alla fine del campionamento a luce spenta (dark) si passa a (1 OFF) e la sorgente luminosa è accesa.

Alla fine dell'ultimo tempo con un valore della finestra ON diverso da zero il sistema passa automaticamente alla fase di svuotamento del "reservoir" eliminando così dal polmone il gas residuo.

### 10.5.5 Il menù trends

Nel menù TRENDS (figura 10.33) sono riportati i valori della degradazione degli ossidi di azoto in funzione del tempo nelle modalità in continuo e discontinuo. Il programma crea dei file dati esportabili in ambiente Windows® Excel che possono essere elaborati in seguito con programmi di calcolo opportuni come ad esempio ORIGIN®.

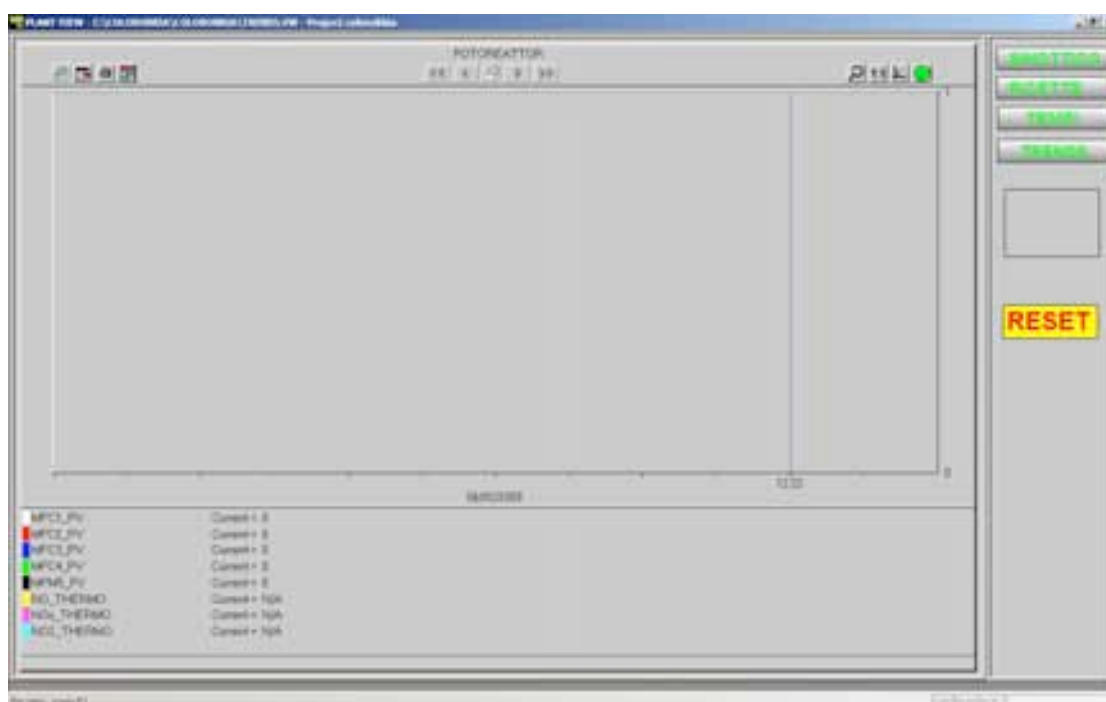


Fig.10.33. Il menù trends.

Per quanto riguarda invece le modalità di analisi in continuo e discontinuo delle sostanze organiche volatili (VOCs), i dati vengono direttamente registrati dal programma di analisi dello strumento (gas cromatografo-massa), anche in questo caso si possono utilizzare file dati esportabili in ambiente Windows® Excel per le successive elaborazioni.





## 11 Risultati sperimentali

Per valutare le performance del sistema sviluppato sono stati condotti test di abbattimento su tipologie differenti di substrati trattati con il biossido di titanio foto catalitico. I test di applicazione dei film nano strutturati sono stati effettuati presso i laboratori di ricerca del CERICOL a Sovigliana, Vinci. Gli ossidi di azoto  $\text{NO}_x$  sono stati scelti come modello per l'inquinamento ambientale esterno "outdoor" mentre per quello "indoor" si è utilizzata una miscela di VOCs composta da benzene, toluene, etil-benzene ed orto xilene, gas che sono normalmente rilevati in ambienti professionali e domestici. Si è poi utilizzato l'etilene come gas modello in un esperimento in esterno condotto su un volume maggiore (10.000 L.) e che ci ha permesso di sviluppare un modello cinetico per il trattamento industriale degli inquinanti gassosi. Nei test è stata scelta la modalità di lavoro in flusso discontinuo, in questo modo è stato possibile valutare l'efficienza foto catalitica dei materiali su volume noti di gas, in condizioni più controllabili e più adatte a fare delle considerazioni sulle cinetiche di degradazione dei gas.

### 11.1 Scelta dei substrati

Lo scopo del nostro lavoro è di studiare e sviluppare una tecnologia per l'abbattimento di contaminanti atmosferici basata su materiali foto attivi: per questa ragione abbiamo selezionato una serie di substrati in relazione alla loro porosità superficiale. La microstruttura, e nel caso specifico la superficie specifica del substrato funzionalizzato con nanoparticelle, favorisce i fenomeni di assorbimento chimico e adsorbimento fisico dei gas [cfr. cap. 6] e quindi l'efficienza della reazione foto catalitica sulla superficie della nanostruttura applicata.

Sono stati scelti dei materiali a porosità nulla come il vetro e lamiera smaltata lucida, passando poi a materiali con porosità crescente fino alla fibra di cemento.

C'è da dire che la porosità rappresenta solo un aspetto di quell'insieme di caratteristiche, talvolta legate tra loro da relazioni complesse, che costituiscono una superficie; l'argomento tuttavia richiederebbe una trattazione molto più accurata di

quella che, per motivi di spazio e di tempo ho fatto in questo lavoro e che sicuramente sarà affrontata in una ricerca specifica. Solo a titolo esplicativo non è stata ancora perfettamente compresa la modalità di assemblaggio a livello microscopico della nano struttura, ne' come la sua topologia (tessitura) si relazioni con la sottostante microstruttura del substrato in un modello scientificamente consolidato che legghi materiali, radiazione elettromagnetica e substrati alle caratteristiche chimico fisiche della superficie.

Si può tuttavia affermare che l'efficienza fotocatalitica dipende dalla quantità di biossido di titanio: la velocità di degradazione è correlata in modo diretto alla massa del catalizzatore applicato, questo naturalmente è vero nei limiti imposti dalla geometria del supporto e dalle specifiche tecniche applicative utilizzate. Una quantità eccessiva di materiale fotoattivo, oltre a saturare i siti attivi superficiali, provoca fenomeni di distacco (chalking) che non è possibile controllare con le tecniche di coating (funzionalizzazione, cicli termici ecc.). La quantità di nanomateriali che è possibile depositare su un substrato dipende strettamente dalla sua porosità (rugosità): su una superficie molto levigata come può essere quella di un vetro si possono depositare pochi mg. di  $\text{TiO}_2$  mentre su supporti come una lamiera smaltata porosa o le fibre di materiale cementizio si possono applicare quantità dell'ordine delle decine di grammi.

Sulla base di queste considerazioni sono stati studiati 7 diversi supporti in ordine di rugosità crescente, essi sono riportati nella tabella 11.1. I campioni sono stati ricavati in lastre di dimensioni 15 x 15 cm di spessore variabile a seconda del tipo di materiale, per i materiali lapidei e ceramici si è utilizzato uno spessore di 10 mm, mentre per il vetro e la lamiera smaltata si sono utilizzati spessori rispettivamente di 4 mm e 2 mm.

- Lastra di vetro sodio-calcico
- Lamiera smaltata lucida
- Tegola in cotto
- Lastra di marmo
- Struttura a nido d'ape in ceramica, honeycomb
- Lamiera smaltata porosa
- Fibra di cemento

*Tabella 11.1. Substrati trattati con nano titanio.*

Le concentrazioni dei gas e dei vapori sono generalmente espresse in parti per milione in peso ( $ppmp = 1 \text{ mg/kg}$ ) o più frequentemente in volume ( $ppmv = 1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ ), oppure in unità di massa per unità di volume ( $\text{mg/m}^3$  o  $\mu\text{g/m}^3$ ). Nello sviluppo del modello cinetico si sono espressi i valori sperimentali in moli/L quindi nei calcoli si è utilizzato il peso molecolare della specie gassosa PM ed il volume molare  $V_m$  calcolato nelle condizioni sperimentali. In particolare si ha:  $(ppmv = \text{PM}) / V_m = \text{mg/m}^3$ .

Il volume molare ha il valore 22.41 e deriva dal rapporto tra una mole di gas ed il volume da essa occupato in condizioni normali, ovvero ad una temperatura di  $0^\circ\text{C}$  e ad una pressione di 1 atm. Se si lavora in condizioni diverse occorre tenerne conto nei calcoli. La tabella 11.2 riporta i fattori di conversione da  $ppmv$  a  $\text{mg/m}^3$  per gli inquinanti indoor che verranno trattati nel suddetto lavoro di tesi (a  $20^\circ\text{C}$  ed a 1 bar).

INQUINANTE	FORMULA	FATTORE DI CONVERSIONE
Ossido di Azoto	NO	$1 \text{ ppmv} = 1.227 \text{ mg/m}^3$
Biossido di Azoto	NO <sub>2</sub>	$1 \text{ ppmv} = 1.881 \text{ mg/m}^3$
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$1 \text{ ppmv} = 3.195 \text{ mg/m}^3$
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	$1 \text{ ppmv} = 3.768 \text{ mg/m}^3$
Etil-Benzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	$1 \text{ ppmv} = 4.342 \text{ mg/m}^3$
Orto-Xilene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	$1 \text{ ppmv} = 4.342 \text{ mg/m}^3$
Etilene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$1 \text{ ppmv} = 1.148 \text{ mg/m}^3$

Tabella 11.2. Fattori di conversione

## 11.2 Test di abbattimento degli ossidi di azoto NO<sub>x</sub>

Nei paragrafi seguenti sono riportati i valori relativi all'abbattimento foto catalitico degli ossidi di azoto, in modalità di flusso discontinuo. Le condizioni sperimentali sono state determinate in modo da lavorare con una concentrazione iniziale di ossidi di azoto totali di  $500 \pm 50 \text{ ppbv}$ , in una condizione di umidità del  $50 \pm 10\%$  alla temperatura di  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

La potenza radiante utilizzata, se non specificato diversamente, è di  $50 \text{ W/m}^2$ , mentre la sorgente luminosa è stata scelta in base alla sua irradianza misurata alla superficie del campione tra 300 e 400 nm. In figura 11.1 si riporta lo spettro della sorgente selezionata: la UltraVitalux della Osram.

Le ragioni di questa scelta risiedono nelle caratteristiche dello spettro di emissione che presenta una irradianza nell'intervallo spettrale 300-400 nm di  $\text{W/m}^2$  molto simile a quello di una giornata mediamente soleggiata alle latitudini temperate.

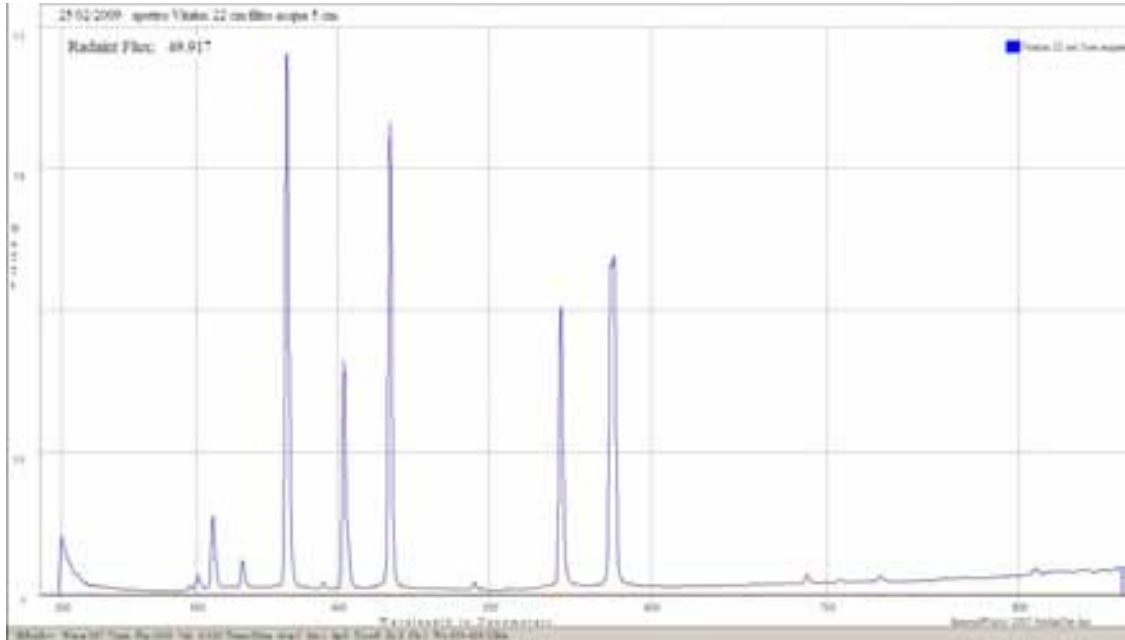


Figura 11.1 Spettro della sorgente luminosa utilizzata.

Questa sorgente luminosa è simile alla radiazione solare come composizione spettrale, essa è generata da un filamento in tungsteno situato all'interno di una lampada ad alta pressione con un vetro dopato in modo da assicurare l'emissione sia nella componente UV-A che UV-B. La combinazione delle caratteristiche sopra citate con il basso costo e la semplicità di produzione, fanno della Ultravitalux un'ottima sorgente per test industriali sulla fotoattività dei materiali.



Figura 11.2. Lampada Ultravitalux (Osram).

ULTRA-VITALUX 300W 230V E27 6X1 (Osram)	
<b>Applications</b>	
Buring position	Any
<b>General Description</b>	
Sstl-Number	4779248
Base (standard designation)	E27
<b>Technical-Electrical Data</b>	
UVA radiated power 315-400 nm	13.6 W
UVB radiated power 280-315 nm	3.0 W
Construction wattage	300 W
Construction voltage	230 V
<b>Technical-Geometries</b>	
Length	185 mm
Diameter	127 mm
<b>Technical-Life</b>	
Lifespan	1000 h

Tabella 11.3. Scheda tecnica della lampada Ultravitalux (Osram).

Tutti i test sono stati condotti misurando l'attività sui supporti e nelle modalità sotto riportate:

- Supporto non trattato senza irraggiamento (bianco NT)
- Supporto non trattato in presenza di irraggiamento (bianco NTI)
- Supporto trattato con nano titanio in presenza di irraggiamento (campione)

I test sui bianchi (NT e NTI) sono stati eseguiti per verificare la presenza di fenomeni di adsorbimento dei gas sulla superficie del substrato e/o di reazioni chimiche dovute all'interazione della luce con il gas analita ed il substrato utilizzato.

Dopo numerosi esperimenti condotti su diverse tipologie di campioni si è osservato che la presenza della nano struttura di titanio è ininfluyente sul comportamento del substrato in assenza di illuminazione, si è quindi deciso di riferire l'andamento della degradazione dei gas contaminanti al supporto non trattato.

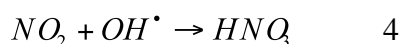
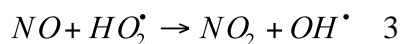
I dati grezzi di abbattimento del gas contaminante sono riportati in un grafico, inoltre i dati ottenuti dalle analisi del campione e del bianco NTI sono stati calcolati come percentuale di abbattimento rispetto al tempo di analisi, in modo da essere indipendenti dai valori iniziali di NO e NO<sub>x</sub>. I dati del campione sono stati quindi corretti per i valori ricavati dall'analisi del bianco con illuminante. Questi dati sono stati poi sottoposti ad elaborazione matematica di fitting analitico sia di tipo esponenziale (1) che sigmoidale (2).

Le equazioni utilizzate sono le seguenti:

$$y = y_0 + A \cdot e^{(R0 \cdot x)} \quad 1$$

$$y = \frac{a}{\left[1 + e^{(-Kc \cdot (xc - x))}\right]} \quad 2$$

Per quanto riguarda l'andamento degli NO<sub>2</sub>, il biossido di azoto è un intermedio della reazione di ossidazione di NO, come illustrato nelle reazioni 3 e 4, l'andamento di tale valore varia in base alla velocità della reazione di degradazione, per questo motivo si è scelto di mettere in grafico i valori di NO<sub>2</sub>, espressi in ppbv, in funzione del tempo.



Lo stadio finale della reazione è costituito da nitrati, queste specie inorganiche si depositano sulla superficie del supporto funzionalizzato e non possono essere rivelate mediante chemiluminescenza bensì con metodi diversi di analisi come ad esempio la spettroscopia XPS, la SIMS ecc. Test condotti con la tecnica XPS presso la facoltà di Chimica della Sapienza hanno dimostrato la presenza di nitrati sulla superficie dei campioni esposti.

E' stato quindi deciso di effettuare un campionamento ogni 15 minuti, della durata di 5 minuti l'uno, per un totale di 6 misure. Talora, nei casi si prevedeva che il processo di degradazione fosse piuttosto lento, è stato deciso di eseguire analisi con tempistiche diverse. Questo sarà specificato nei singoli paragrafi.

### 11.2.1 Test in camera vuota

E' stata eseguita un'analisi preliminare a fotoreattore vuoto in modo da verificare la presenza di eventuali derive del segnale dovute a fenomeni di adsorbimento e/o perdite di gas e quindi valutare la stabilità del sistema.

Di seguito è riportato il grafico dei valori di NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> eseguito nelle condizioni sperimentali riportate nel paragrafo 11.2.

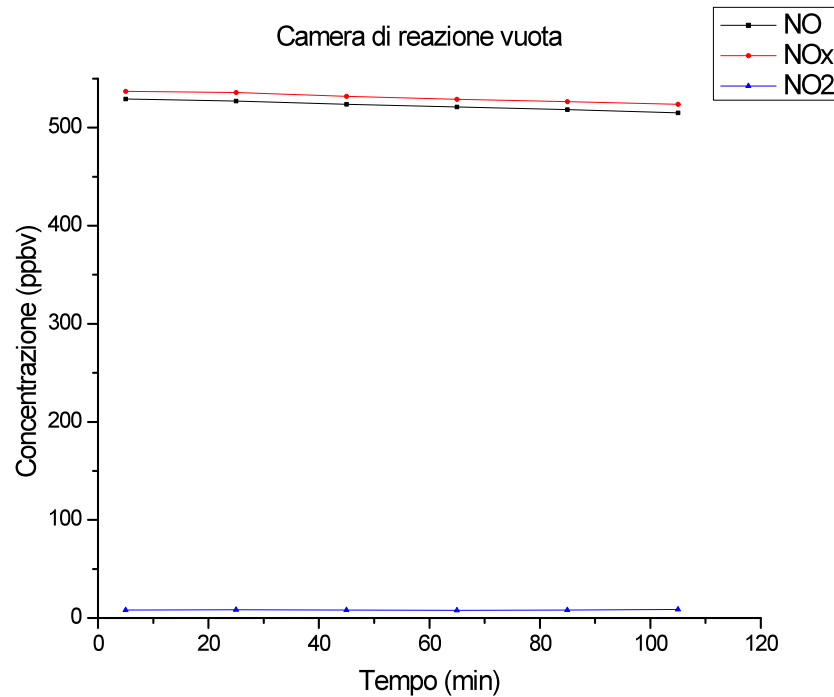


Fig.11.3. Andamento della degradazione degli ossidi di azoto camera di reazione vuota.

I dati presentano una variazione percentuale nella quantità di analita inferiore al 2% dopo 100 minuti di irraggiamento, quindi si può concludere che il sistema presenta una buona stabilità, che non ci sono perdite significative nel circuito e che i materiali utilizzati non reagiscono con i gas contaminanti da analizzare.

### 11.2.2 Test su lastra di vetro

- Preparazione del campione

Il supporto è stato preparato mediante applicazione a spruzzo di una sospensione glico-alcolica nanoparticellare allo 0.07% in biossido di titanio nanometrico. Il campione è stato poi sottoposto a ciclo termico tipico di un processo di tempra chimica (570°C/2h).

La quantità di nanoparticelle depositate è stata valutata in 16 mg/m<sup>2</sup> espressi come TiO<sub>2</sub>.



- Tempo di campionamento

Sono stati impostati intervalli di campionamento di 300 minuti, della durata di 4 minuti l'uno, per un totale di 7 misure.

- Risultati

Nelle figure 11.4 e 11.5 sono riportati i grafici del bianco con e senza illuminante.

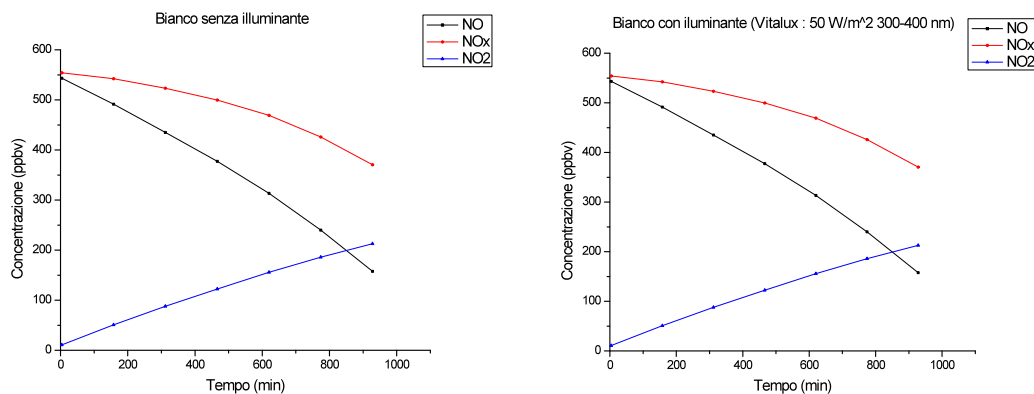


Fig.11.4-11.5. Grafici degli abbattimenti NO<sub>x</sub> su supporto non trattato in assenza e in presenza di illuminazione.

Possiamo notare un adsorbimento dei gas contaminanti sulla superficie del campione e una certa attività degradativa probabilmente catalizzata dalla superficie del substrato, la presenza della radiazione luminosa non comporta tuttavia alcuna variazione nell'andamento dei diversi ossidi di azoto. Questo ci porta alla conclusione che, stante un fenomeno di adsorbimento fisico del gas alla superficie e una sua specifica attività catalizzatrice, non si verificano reazioni chimiche di foto ossidazione.

In tabella 11.4 sono riportati i valori grezzi di abbattimento di NO e NO<sub>x</sub> per il campione trattato rispetto al tempo d'illuminazione.

Tempo (min)	Abbattimento (ppbv)	
	NO	NO <sub>x</sub>
4	528.3	536.7
158	449.8	504.3
312	380.3	474.4
466	298.6	433.1
620	207.0	378.2
774	99.6	302.0
928	18.9	215.1

Tabella 11.4. Dati grezzi di abbattimento sul campione trattato degli NO e NO<sub>x</sub>

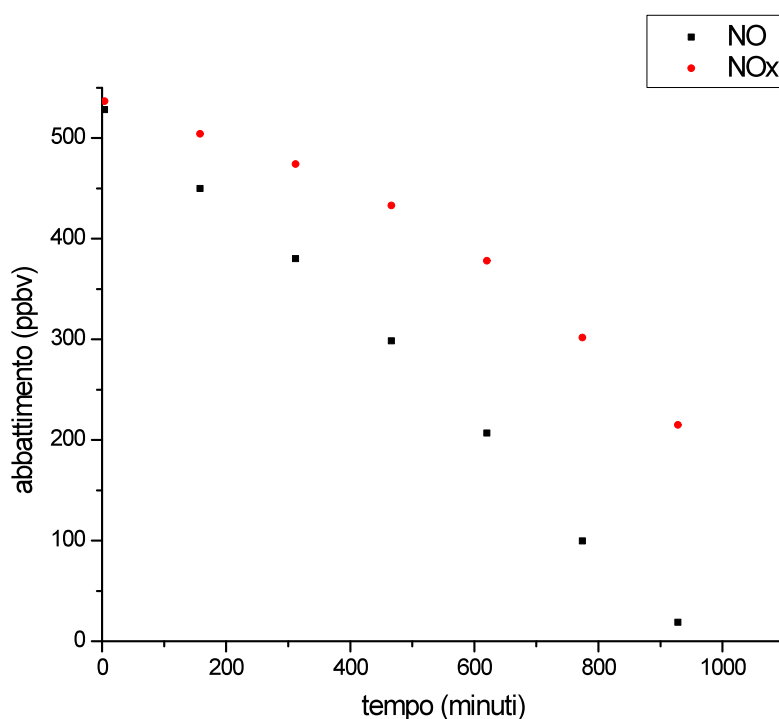


Fig. 11.6. Grafico dell'andamento dell'abbattimento di NO e NO<sub>x</sub>.

Nelle tabelle 11.5, 11.6 e figure 11.7 e 11.8, sono riportati i dati per gli NO e gli NO<sub>x</sub> espressi come percentuale di abbattimento rispetto al “tempo 0” (in effetti dopo la prima misura a tempo = 4 minuti) per il bianco e per il campione trattato.

Tempo (min)	Abbattimento NO (%)	
	Bianco	Campione
4	100.0	100.0
158	90.5	85.1
312	80.1	72.0
466	69.5	56.5
620	57.7	39.2
774	44.2	18.9
928	29.0	5.5

Tabella 11.5. Dati di abbattimento percentuale degli NO

Tempo (min)	Abbattimento NO <sub>x</sub> (%)	
	Bianco	Campione
4	100.0	100.0
158	97.8	94.0
312	94.4	88.4
466	90.2	80.7
620	84.6	70.5
774	76.8	56.3
928	66.9	40.1

Tabella 11.6. Dati di abbattimento percentuale degli NO<sub>x</sub>.

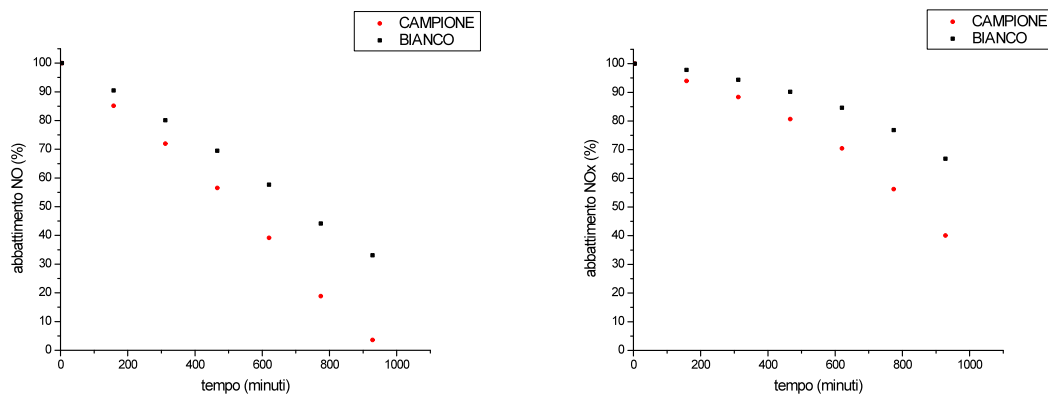


Fig. 11.7-11.8. Grafici degli abbattimenti percentuali degli NO ed NO<sub>x</sub> sul campione e sul bianco.

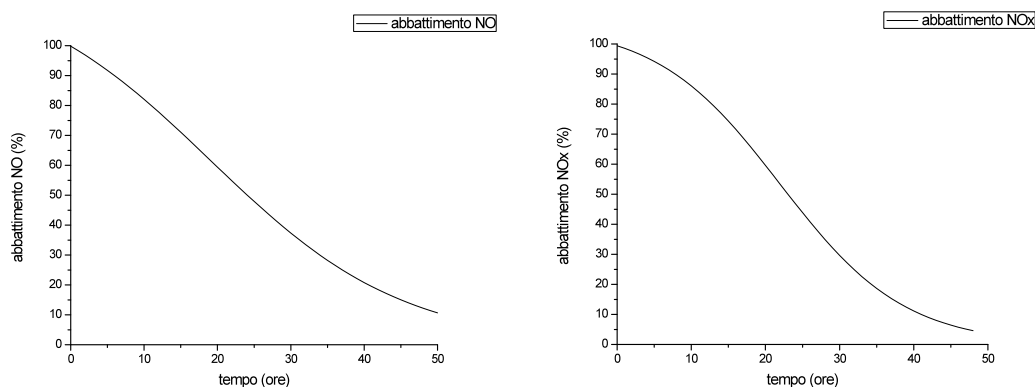
Nella tabella 11.7 sono infine riportati i valori percentuali di abbattimento di NO e NO<sub>x</sub> normalizzati per l'adsorbimento del bianco.

Tempo (min)		
	$\Delta \text{NO} (\%)$	$\Delta \text{NO}_x (\%)$
4	0.0	0.0
158	5.3	3.9
312	8.1	6.0
466	13.0	9.5
620	18.5	14.2
774	25.3	20.6
928	29.5	26.8

 Tabella 11.7. Abbattimento percentuale normalizzato di NO e NO<sub>x</sub>.

Nella tabella c'è da osservare una cinetica di degradazione assai lenta, dovuta alla particolare natura del substrato (superficie completamente priva di asperità e di pori superficiali) che non permette una efficienza foto catalitica elevata, unita ad una certa tendenza del materiale a catalizzare le reazioni di degradazione degli ossidi di azoto.

In questo caso si è trovato che l'equazione sigmoideale "fittava" meglio i valori riportati in tabella 11.7, nelle figure 11.9 e 11.10 sono quindi riportate le curve di interpolazione ed i rispettivi parametri.


 Fig. 11.9-11.10. Curva di fitting per NO e NO<sub>x</sub>.

Ossido	a	Kc	xc	R <sup>2</sup>
NO	123.1469	1144.94	-0.00127	0,993
NO <sub>x</sub>	106.6029	1320.037	-0.00199	0,995

 Tabella 11.8. Parametri della curva di fitting per il decadimento sigmoide di NO e NO<sub>x</sub>.

Per gli NO<sub>2</sub> vengono riportati di seguito la tabella e il grafico dei dati grezzi del bianco e del campione.

Tempo (min)	Andamento NO <sub>2</sub> (ppbv)	
	Bianco	Campione
4	10.9	8.4
158	50.8	54.5
312	88.0	94.0
466	122.3	134.5
620	155.6	171.2
774	185.8	202.4
928	190.9	196.1

Tabella 11.9. Dati di degradazione del NO<sub>2</sub> sul bianco e sul campione

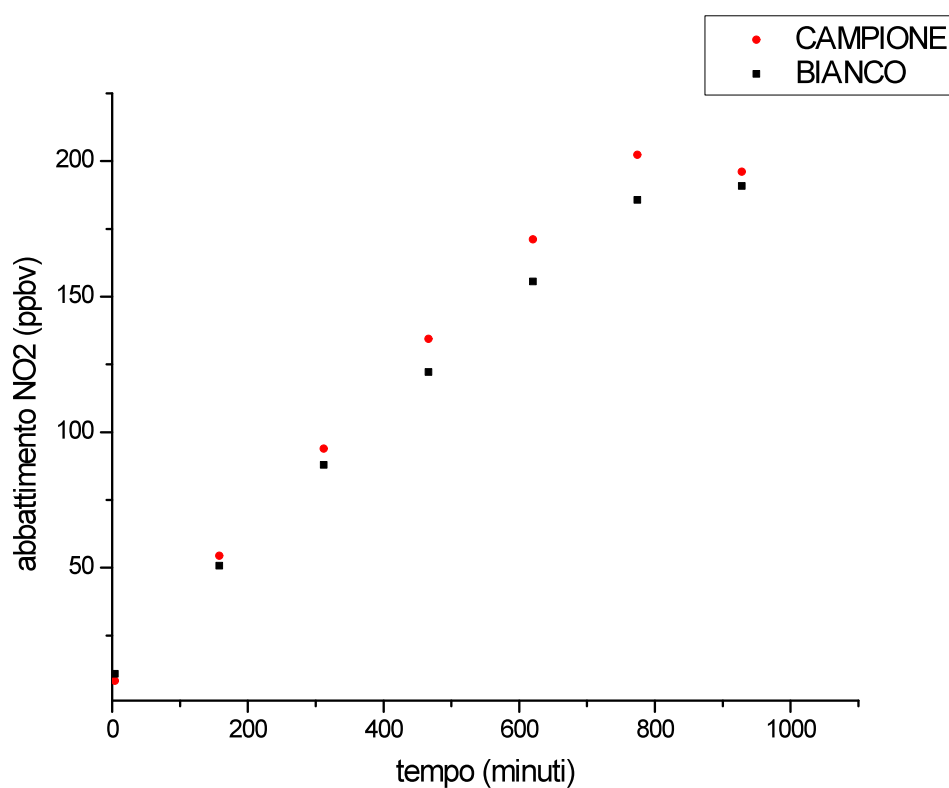


Fig. 11.11. Andamento dell'abbattimento di NO<sub>2</sub>

Dal grafico in figura 11.11 si può notare un andamento “a massimo” tipico dei composti intermedi di reazione, inoltre, le curve che indicano la percentuale di NO<sub>2</sub> in funzione del tempo per il bianco e per il campione sono molto vicine tra loro, anche se si nota chiaramente un'attività maggiore nel caso del campione trattato. Per queste ragioni si è quindi deciso di non riportare i valori relativi alle percentuali relative di abbattimento come è stato fatto per gli NO e NO<sub>x</sub>.

### 11.2.3 Test su lamiera smaltata lucida

- Preparazione del campione

Il supporto è stato preparato mediante applicazione a spruzzo di una sospensione glico-alcolica nanoparticellare allo 0.07% in biossido di titanio. Il campione è stato poi sottoposto a ciclo termico a 600°C per 4 minuti. La quantità di nano particelle depositate è stata valutata in 16 mg/m<sup>2</sup> espressi come TiO<sub>2</sub>.

- Tempo di campionamento

Sono stati impostati intervalli di campionamento di 15 minuti, della durata di 5 minuti l'uno, per un totale di 7 misure.

- Risultati

Come vediamo nelle figure 11.12 e 11.13 in questo caso non si nota la presenza di fenomeni di adsorbimento e di attività catalitica delle superfici, anche in questo caso la presenza della radiazione luminosa non modifica l'attività foto catalitica sugli ossidi di azoto.

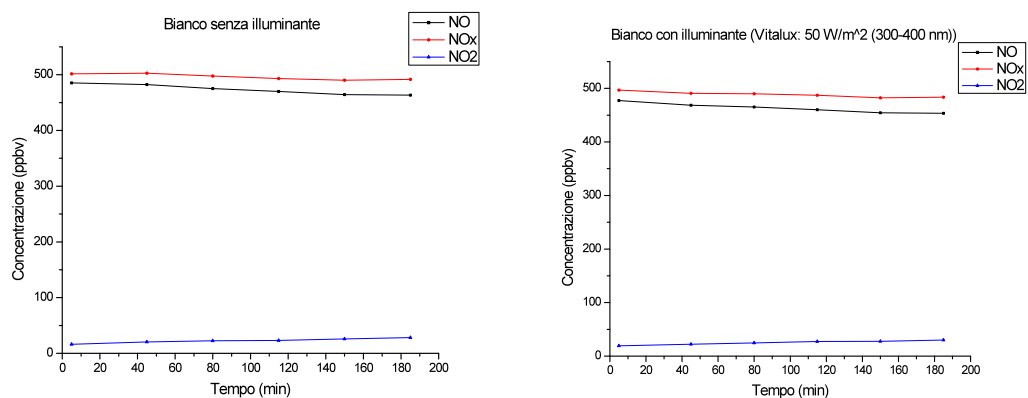
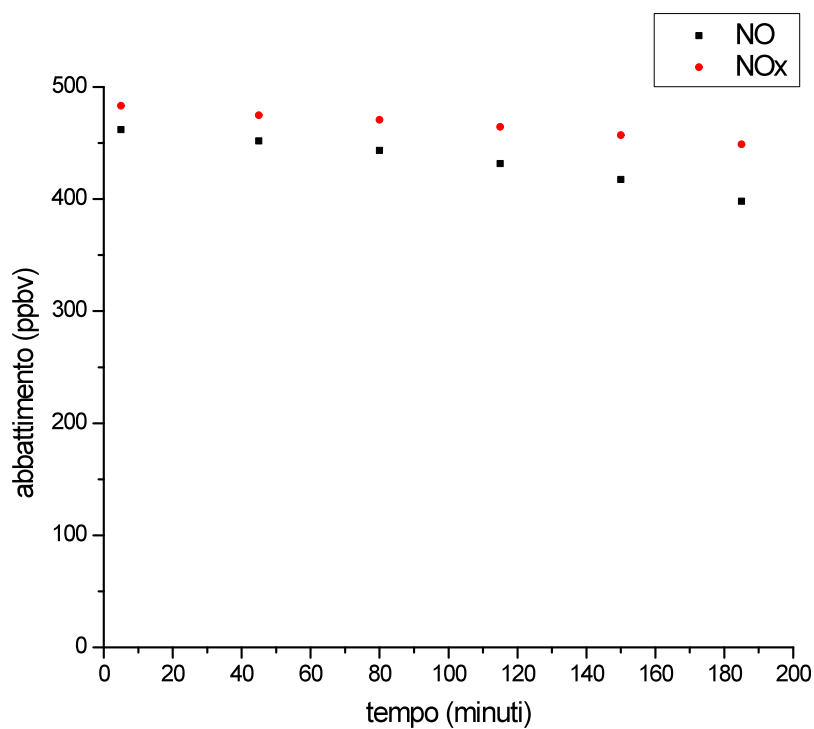


Fig.11.12-11.13. Grafici degli abbattimenti NOx su supporto non trattato in assenza e in presenza di illuminazione

I valori i NO e NO<sub>x</sub> del campione mostrano una limitata attività foto catalitica del supporto (tabelle 11.10-11.12 e figure 11.14-11.16).

Tempo (min)	Abbattimento (ppbv)	
	NO	NO <sub>x</sub>
5	461.9	483.2
45	452.1	475.0
80	443.3	470.7
115	431.6	464.4
150	417.5	457.2
185	398.0	448.9

 Tabella 11.10. Dati grezzi di abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub>.

 Fig. 11.14. Andamento dell'abbattimento di NO e NO<sub>x</sub> (dati grezzi).

Tempo (min)	Abbattimento NO (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
45	98.2	97.9
80	97.4	96.0
115	96.4	93.4
150	95.2	90.4
185	95.0	86.2

Tabella 11.11. Dati di abbattimento percentuale di NO.

Tempo (min)	Abbattimento NO <sub>x</sub> (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
45	98.8	98.3
80	98.6	97.4
115	98.1	96.1
150	97.1	94.6
185	97.4	92.9

Tabella 11.12. Dati di abbattimento percentuale degli NO<sub>x</sub>.

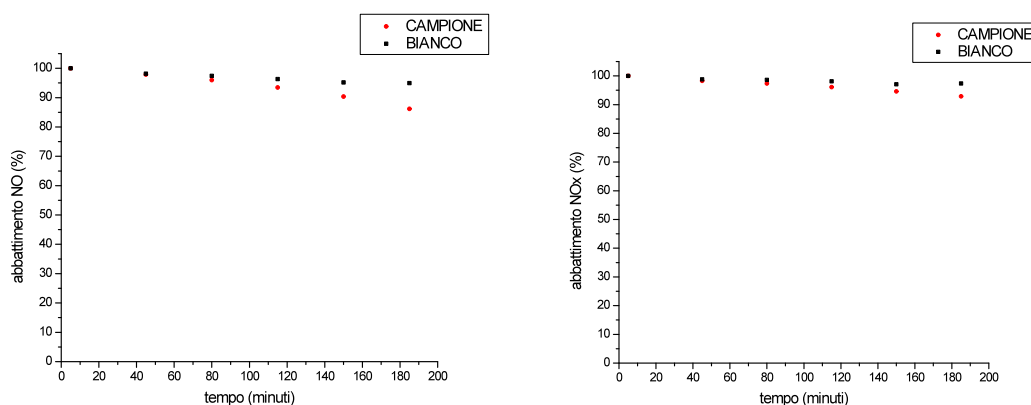


Fig. 11.15-11.16. Grafici degli abbattimenti percentuali degli NO ed NO<sub>x</sub> sul campione e sul bianco.

La limitata attività foto catalitica e la cinetica molto lenta sono spiegabili dalla natura del supporto, privo di porosità ma dotato di una superficie molto levigata. La particolare struttura del substrato non favorisce quindi fenomeni di assorbimento delle specie gassose, questo influisce sulla cinetica di fotodegradazione e quindi sulla efficienza complessiva del processo.

In tabella 11.13 sono riportati i valori percentuali di abbattimento di NO e NO<sub>x</sub> normalizzati per l'adsorbimento del bianco. Anche qui si conferma la limitata efficienza degradativa del supporto che lo pone come un materiale con spiccate caratteristiche superidrofiliiche ma non foto catalitiche.



Tempo (min)		
	$\Delta \text{NO} (\%)$	$\Delta \text{NO}_x (\%)$
5	0.0	0.0
45	0.3	0.5
80	1.5	1.2
115	2.9	2.0
150	4.8	2.5
185	8.8	4.5

Tabella 11.13. Abbattimento percentuale normalizzato di NO e NO<sub>x</sub>.

Nelle figure 11.17 e 11.18 sono riportati i fitting delle curve sigmoidali che meglio interpolano i dati sperimentali riportati in tabella 11.13.

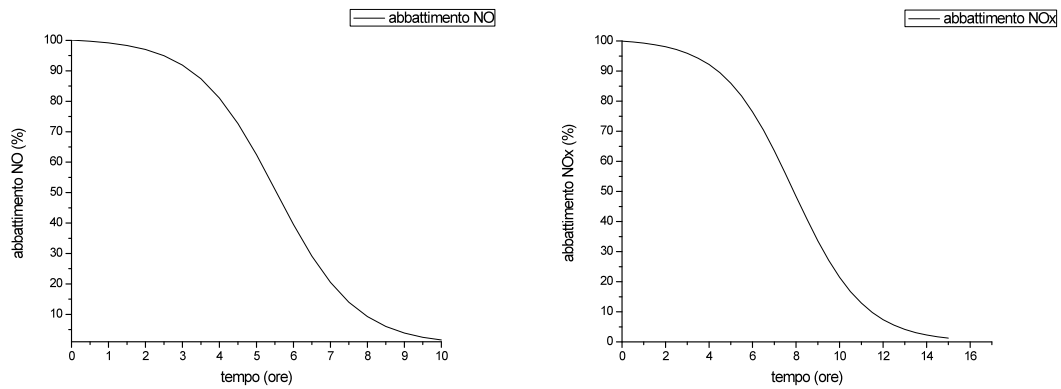


Fig. 11.17-11.18. Curva di fitting per NO e NO<sub>x</sub>.

Ossido	a	Kc	xc	R <sup>2</sup>
NO	100.6903	331.7648	-0.01545	0,995
NO <sub>x</sub>	100.7306	472.2465	-0.01023	0,987

Tabella 11.14. Parametri della curva di fitting per il decadimento sigmoide di NO e NO<sub>x</sub>.

Per gli NO<sub>2</sub> vengono riportati di seguito la tabella e il grafico dei soli dati grezzi del bianco e del campione.

Tempo (min)	Andamento NO <sub>2</sub> (ppbv)	
	Bianco	Campione
5	19.3	21.3
45	22.3	22.9
80	24.7	27.3
115	27.3	32.8
150	27.7	39.7
185	30.1	50.8

Tabella 11.15. Dati di degradazione del NO<sub>2</sub> sul bianco e sul campione.

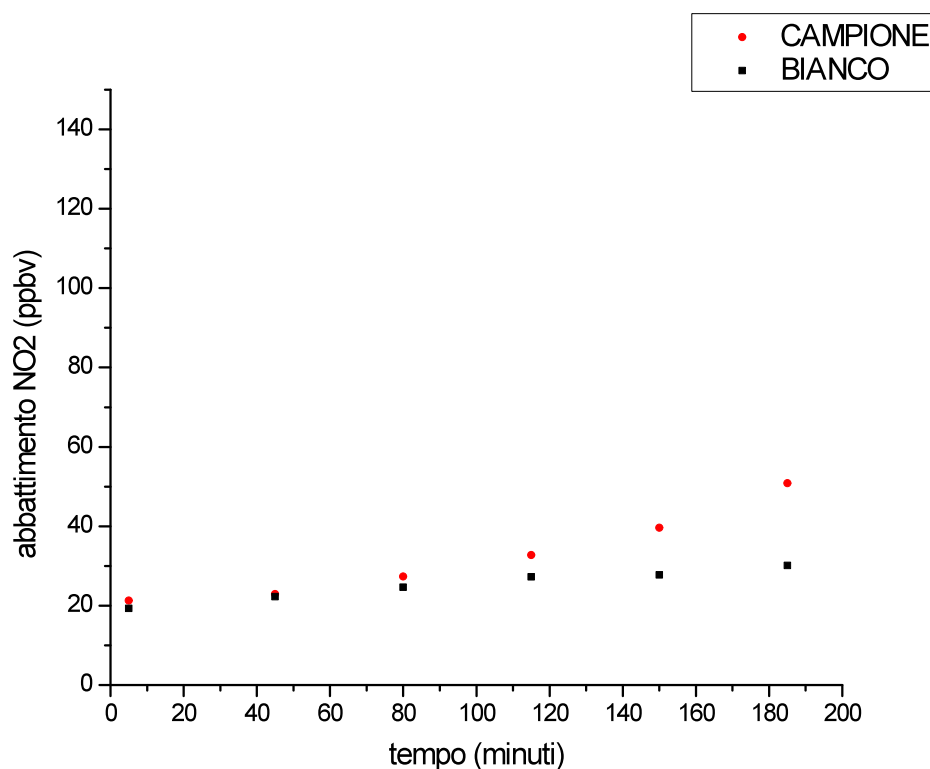


Fig. 11.19. Andamento dell'abbattimento di NO<sub>2</sub>

In questo caso si nota una cinetica di sviluppo degli NO<sub>2</sub> piuttosto lenta, il massimo di produzione dell'intermedio NO<sub>2</sub> non viene raggiunto durante il test, tuttavia l'effetto del supporto trattato è ben distinguibile da quello del bianco.

### 11.2.4 Test su tegola

- Preparazione del campione

Il supporto è stato preparato miscelando una sospensione di biossido di titanio dopato con silice al 6% con un engobbio che è stato poi steso su un campione di impasto da tegola crudo. Il supporto così ottenuto è stato sottoposto al seguente ciclo termico in forno discontinuo: rampa termica di 10 ore fino a 940 °C, plateau a 940 °C per 1 ora.

La quantità di nanoparticelle depositate è stata valutata in 5,85 gr. di biossido di titanio mescolato all'intera massa dell'engobbio.

- Tempo di campionamento

Sono stati impostati intervalli di campionamento di 15 minuti, della durata di 5 minuti l'uno, per un totale di 6 misure.

- Risultati

Come vediamo nelle figure 11.20 e 11.21 in questo caso non si nota la presenza di fenomeni di adsorbimento e di attività catalitica delle superfici, anche in questo caso la presenza della radiazione luminosa non modifica l'attività foto catalitica sugli ossidi di azoto. Anche in questo caso, alla superficie del campione non si verificano né reazioni di adsorbimento né reazioni chimiche di ossidazione.

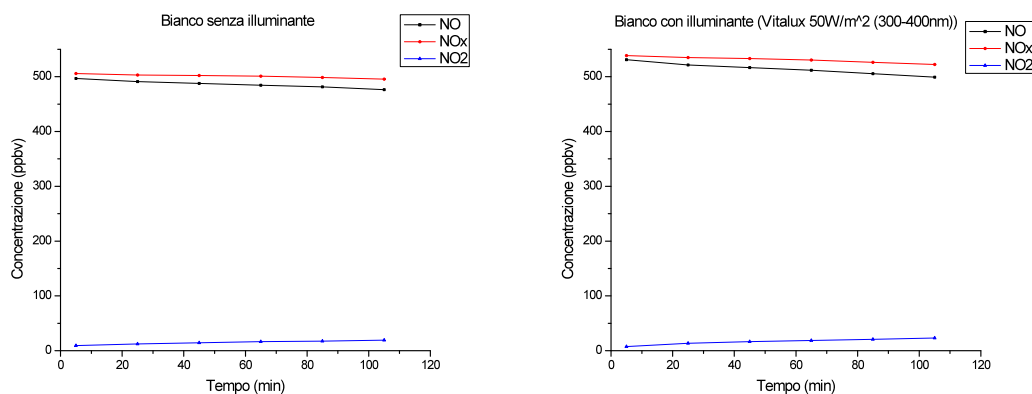


Fig.11.20-11.21. Grafici degli abbattimenti NOx su supporto non trattato in assenza e in presenza di illuminazione

In tabella 11.16 sono riportati i valori grezzi degli abbattimenti di NO e NO<sub>x</sub> per il campione in esame, mentre nel grafico in figura 11.22 si può osservare l'andamento della degradazione per i NO e NO<sub>x</sub>.

Tempo (min)	Abbattimento NO (ppbv)	
	NO	NO <sub>x</sub>
5	484.5	493.5
25	393.9	447.6
45	363.5	429.5
65	329.8	407.7
85	292.5	380.0
105	248.7	350.3

Tabella 11.16. Dati grezzi di abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub>.

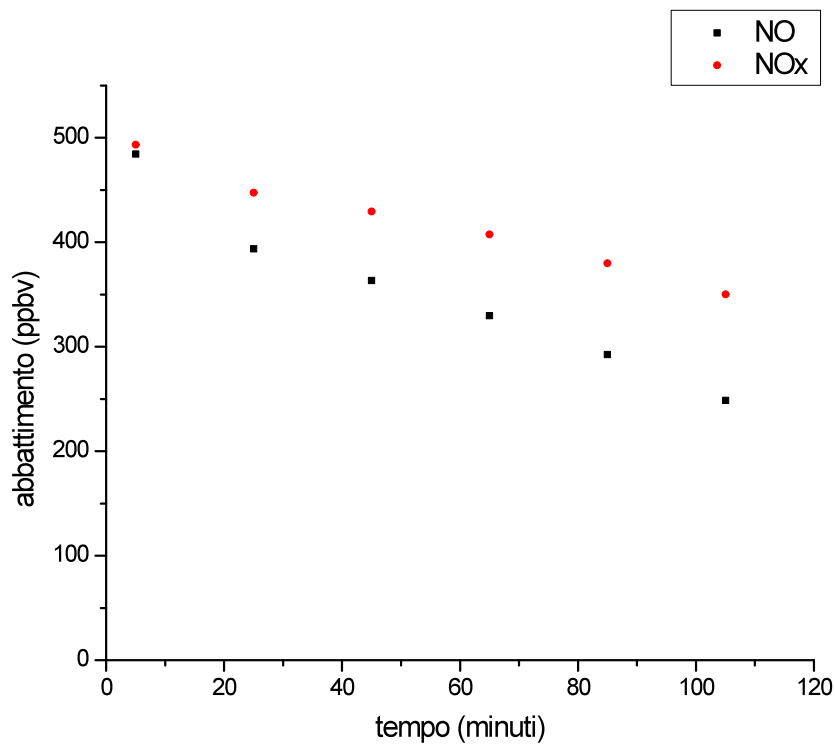


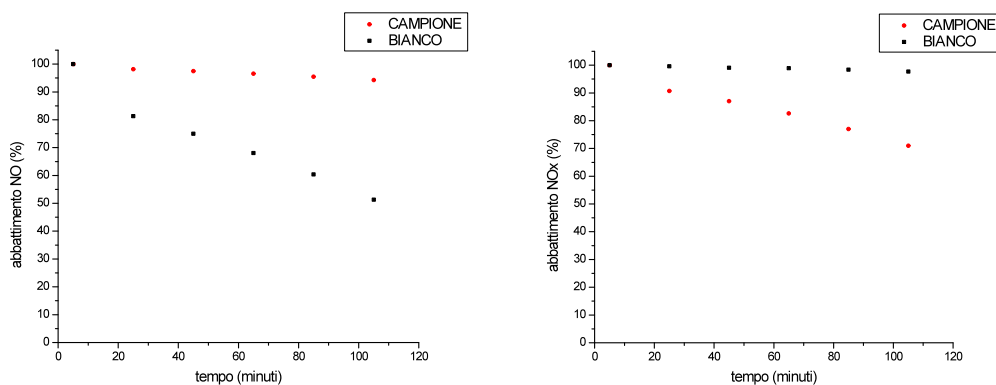
Fig. 11.22. Andamento dell'abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub> (dati grezzi).

Nelle tabelle 11.17 e 11.18 sono riportati i dati per gli NO e gli NO<sub>x</sub> dopo la prima rielaborazione.

Tempo (min)	Abbattimento NO (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
25	98.2	81.3
45	97.5	75.0
65	96.6	68.1
85	95.5	60.4
105	94.3	51.3

Tabella 11.17. Dati di abbattimento percentuale di NO.

Tempo (min)	Abbattimento NO <sub>x</sub> (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
25	99.6	90.7
45	99.1	87.0
65	98.9	82.6
85	98.4	77.0
105	97.7	71.0

Tabella 11.18. Dati di abbattimento percentuale degli NO<sub>x</sub>Fig. 11.23-11.24. Grafici degli abbattimenti percentuali di NO ed NO<sub>x</sub> sul campione e sul bianco.

In tabella 11.19 sono riportati i valori percentuali di abbattimento di NO e NO<sub>x</sub> normalizzati per l'adsorbimento del bianco; si osserva una discreta efficienza nella decomposizione degli ossidi di azoto da parte del supporto, in questo caso la sua natura porosa esalta le caratteristiche foto catalitiche rendendo il materiale in esame un buon candidato per coperture anti smog.

Tempo (min)		
	$\Delta \text{NO} (\%)$	$\Delta \text{NO}_x (\%)$
5	0.0	0.0
25	16.9	8.9
45	22.5	12.1
65	28.5	16.3
85	35.1	21.4
105	42.9	26.7

Tabella 11.19. Abbattimento percentuale normalizzato di NO e NO<sub>x</sub>.

Di seguito sono riportate le curve e i parametri delle curve.

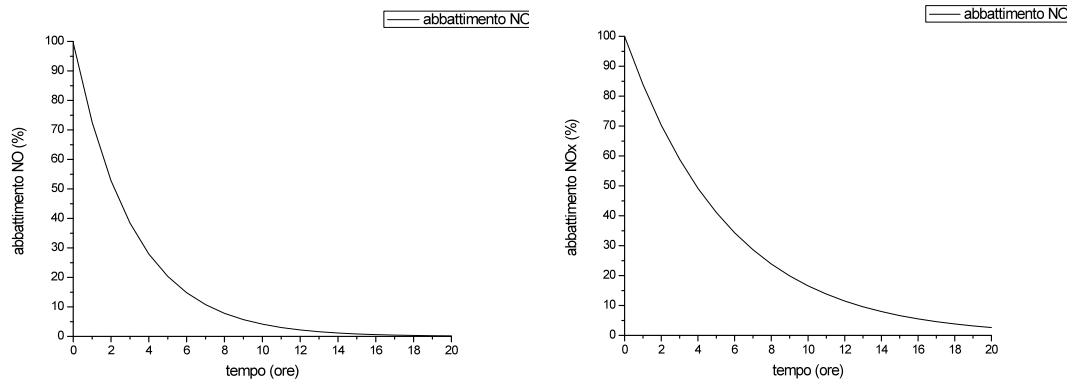


Fig. 11.25-11.26. Curve di fitting per NO e NO<sub>x</sub>.

Ossido	a	Kc	xc	R <sup>2</sup>
NO	18511.3359	-983.0681	-0.0053	0,986
NO <sub>x</sub>	1915.421	-944.399	-0.00307	0,984

Tabella 11.20. Parametri della curva di fitting per il decadimento sigmoide di NO e NO<sub>x</sub>.

Per gli NO<sub>2</sub> sono riportati di seguito la tabella e il grafico dei dati grezzi del bianco e del campione.

Tempo (min)	Andamento NO <sub>2</sub> (ppbv)	
	Bianco	Campione
5	4.8	9.0
25	12.1	53.7
45	13.1	66.0
65	17.0	77.9
85	19.9	87.5
105	22.7	101.6

Tabella 11.21. Dati di degradazione del NO<sub>2</sub> sul bianco e sul campione.

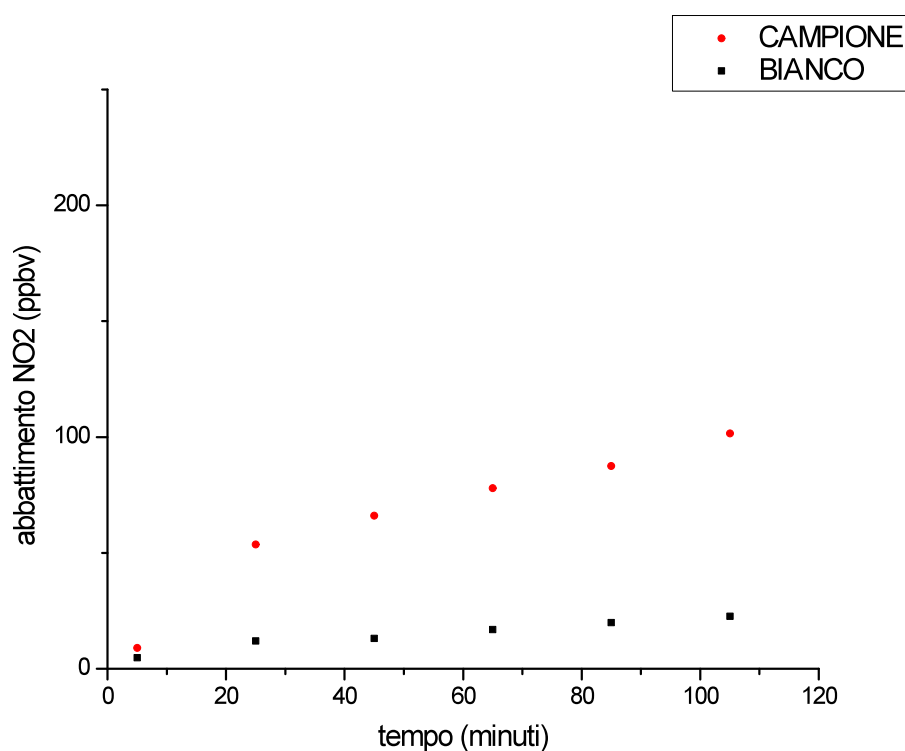


Fig. 11.27. Andamento dell'abbattimento di NO<sub>2</sub>

La cinetica di sviluppo degli NO<sub>2</sub> è elevata, anche se il massimo di produzione dell'intermedio NO<sub>2</sub> non viene raggiunto durante il test.

### 11.2.5 Test su lastra di marmo

- Preparazione del campione

Il supporto è stato preparato mediante impregnazione con una sospensione nanoparticellare al 6% in biossido di titanio a pH neutro per 12 ore, alla fine delle quali il campione è stato lavato con acqua ultrapura e poi asciugato in stufa a 50°C. La quantità di nanoparticelle depositate è stata valutata in 120 mg/m<sup>2</sup> espressi come TiO<sub>2</sub>.

- Tempo di campionamento

Sono stati impostati intervalli di campionamento di 15 minuti, della durata di 5 minuti l'uno, per un totale di 6 misure.

- Risultati

Nelle figure 11.28 e 11.29 si osserva un effetto della superficie di marmo che favorisce nel tempo l'instaurarsi di reazioni che danno luogo ad una conversione degli NO in NO<sub>2</sub>.

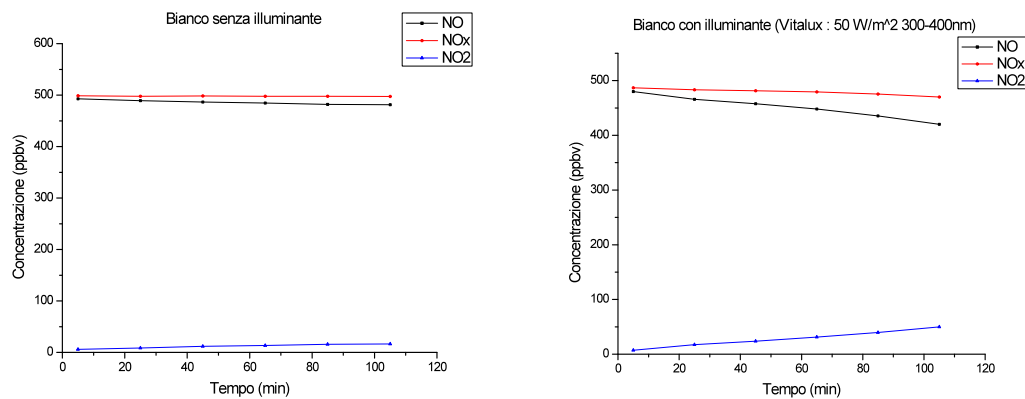
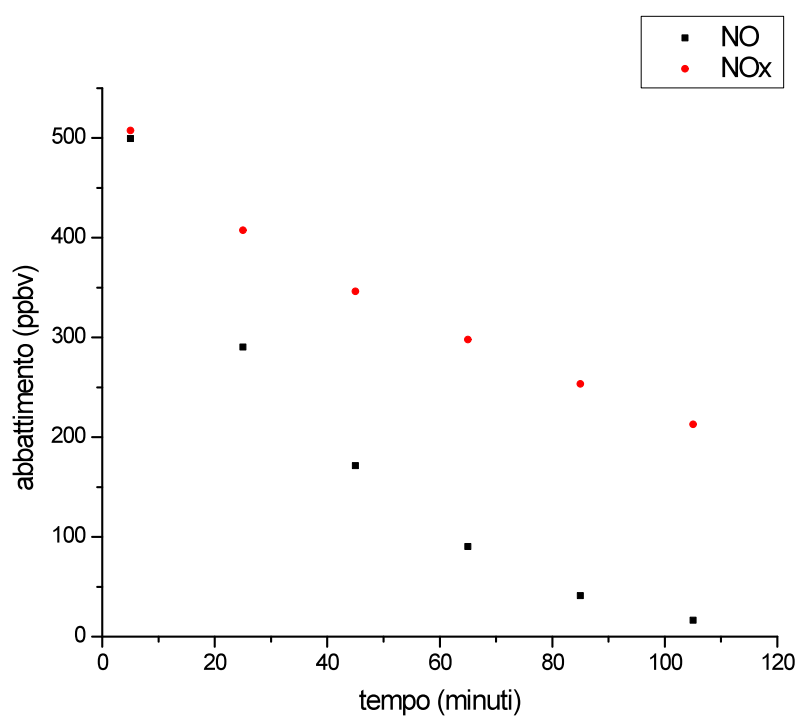


Fig.11.28-11.29. Grafici degli abbattimenti NOx su supporto non trattato in assenza e in presenza di illuminazione

In tabella 11.22 sono riportati i valori grezzi degli abbattimenti di NO e NO<sub>x</sub> mentre nel grafico in figura 11.28 si può osservare l'andamento della degradazione per i NO e NO<sub>x</sub>.



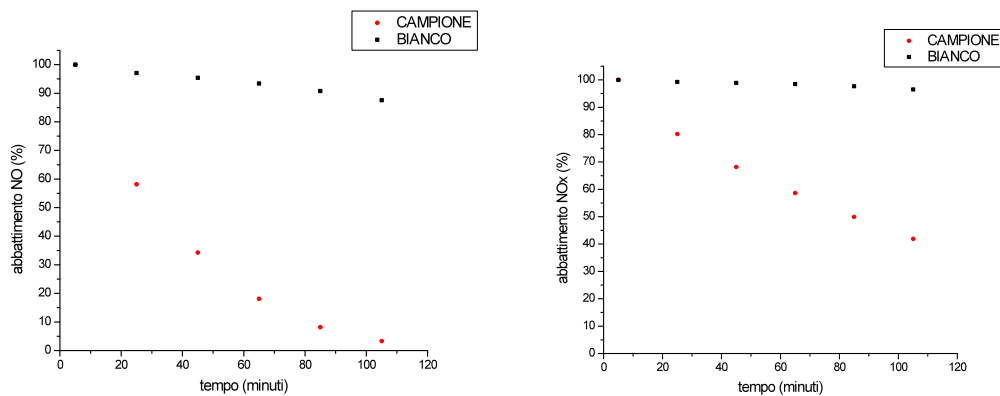
Tempo (min)	Abbattimento NO (ppbv)	
	NO	NO <sub>x</sub>
5	499.6	507.8
25	290.5	407.5
45	171.4	346.4
65	90.5	297.8
85	41.1	253.5
105	16.6	213.0

 Tabella 11.22. Dati grezzi di abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub>.

 Fig. 11.30. Andamento dell'abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub> (dati grezzi).

Tempo (min)	Abbattimento NO (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
25	97.1	58.1
45	95.4	34.3
65	93.4	18.1
85	90.8	8.2
105	87.6	3.3

Tabella 11.23. Dati di abbattimento percentuale di NO.

Tempo (min)	Abbattimento NO <sub>x</sub> (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
25	99.2	80.3
45	98.9	68.2
65	98.4	58.7
85	97.6	49.9
105	96.5	41.9

 Tabella 11.24. Dati di abbattimento percentuale degli NO<sub>x</sub>

 Fig. 11.31-11.32. Grafici degli abbattimenti percentuali di NO ed NO<sub>x</sub> sul campione e sul bianco.

In tabella 11.25 sono riportati i valori percentuali di abbattimento di NO e NO<sub>x</sub> normalizzati per l'adsorbimento del bianco; si osserva una buona efficienza nella decomposizione degli ossidi di azoto da parte del marmo anche in questo caso natura porosa del materiale calcareo migliora le caratteristiche foto catalitiche rendendo il materiale in esame un buon candidato per rivestimenti anti smog.

Tempo (min)		
	Δ NO (%)	Δ NO <sub>x</sub> (%)
5	0.0	0.0
25	39.0	19.0
45	61.1	30.7
65	75.3	39.8
85	82.6	47.7
105	84.2	54.6

 Tabella 11.25. Abbattimento percentuale normalizzato di NO e NO<sub>x</sub>.

Nelle figure 11.33 - 11.36 sono riportate le curve che fittano meglio i dati sperimentali, in questo caso si è fatto il raffronto tra un decadimento esponenziale ed uno sigmoide.

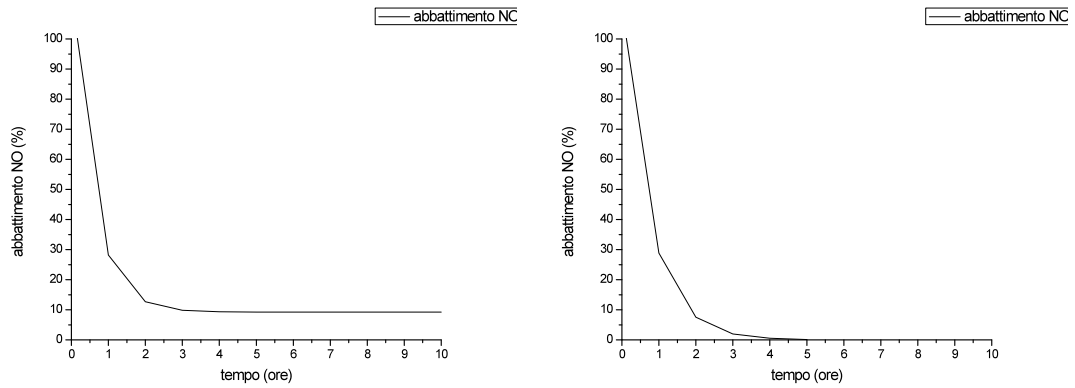


Fig. 11.33-11.34. Curva di fitting esponenziale (dx) e sigmoide (sx) per il decadimento di NO

esponenziale			
y0	A	R0	R <sup>2</sup>
9.24182	104.90266	-0.02853	0,998

sigmoide			
a	Kc	xc	R <sup>2</sup>
181224.7	-331.821	-0.02232	0,990

Tab. 11.26. Parametri della curva di fitting per il decadimento esponenziale e sigmoide di NO

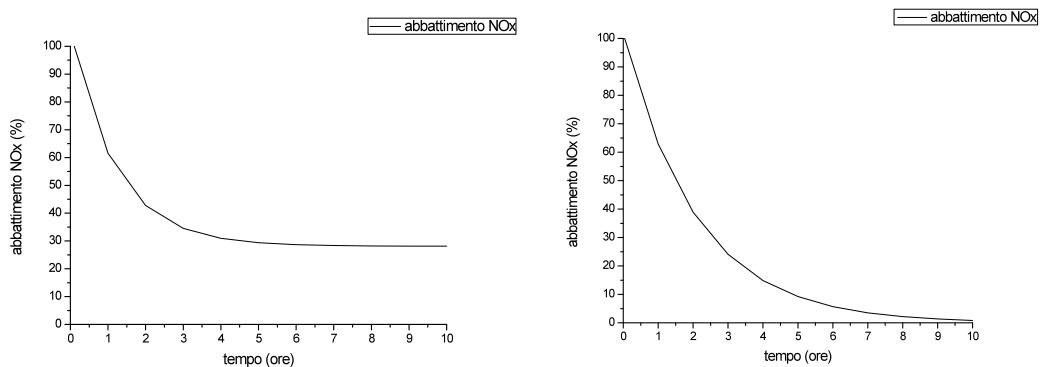


Fig. 11.35-11.36. Curva di fitting esponenziale (dx) e sigmoide (sx) per il decadimento di NO<sub>x</sub>

esponenziale			
y0	A	R0	R <sup>2</sup>
28.12472	76.39987	-0.01377	0,997

sigmoide			
a	Kc	xc	R <sup>2</sup>
42260.32	-752.575	-0.00801	0,986

Tab. 11.27. Parametri della curva di fitting per il decadimento esponenziale e sigmoide di NO<sub>x</sub>

Per gli NO<sub>2</sub> sono riportati di seguito la tabella e il grafico dei dati grezzi del bianco e del campione.

Tempo (min)	Andamento NO <sub>2</sub> (ppbv)	
	Bianco	Campione
5	7.1	8.2
25	17.4	117.0
45	23.7	174.9
65	31.1	207.4
85	39.8	212.5
105	49.9	196.4

Tabella 11.28. Dati di degradazione del NO<sub>2</sub> sul bianco e sul campione.

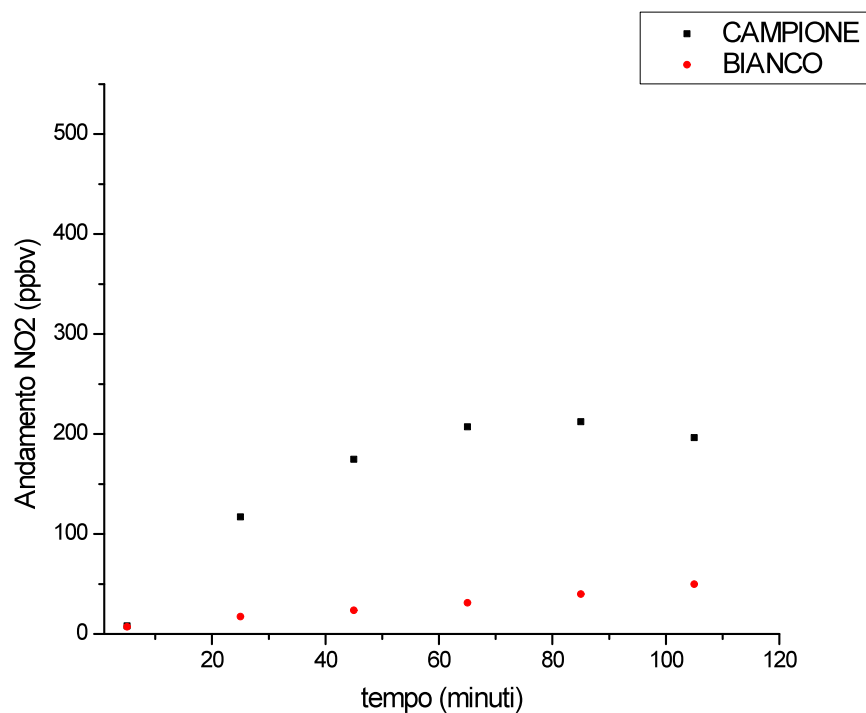


Fig. 11.37. Andamento dell'abbattimento di NO<sub>2</sub>

Il grafico in figura 11.37 mostra una notevole conversione dei NO in NO<sub>2</sub> a conferma delle buone caratteristiche foto catalitiche del campione.

### 11.2.6 Test su honeycomb

- Preparazione del campione

Il supporto è stato preparato mediante immersione in una sospensione nanoparticellare al 6% in biossido di titanio a pH acido. Il supporto così ottenuto è stato sottoposto al seguente ciclo termico in forno discontinuo: rampa termica di 10 ore fino a 700 °C, plateau a 700 °C per 1 ora. La quantità di nanoparticelle depositate è stata valutata in 100 g/m<sup>2</sup> espressi come TiO<sub>2</sub>.

- Tempo di campionamento

Sono stati impostati intervalli di campionamento di 15 minuti, della durata di 5 minuti l'uno, per un totale di 6 misure.

- Risultati

Nei grafici delle figure 11.38 e 11.39 si può notare una leggera deriva nel tempo, questo fenomeno, indipendente dall'irraggiamento, è probabilmente imputabile ad un fenomeno di adsorbimento del gas sul supporto.

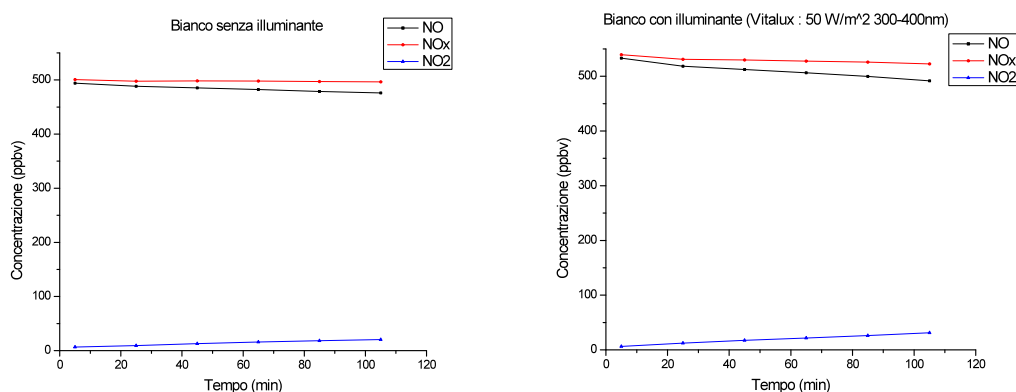


Fig.11.38-11.39. Grafici degli abbattimenti NOx su supporto non trattato in assenza e in presenza di illuminazione

Tempo (min)	Abbattimento NO (ppbv)	
	NO	NO <sub>x</sub>
5	532.2	539.9
25	174.3	260.3
45	118.7	207.2
65	68.2	143.7
85	41.1	94.9
105	17.2	44.8

Tabella 11.29. Dati grezzi di abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub>.

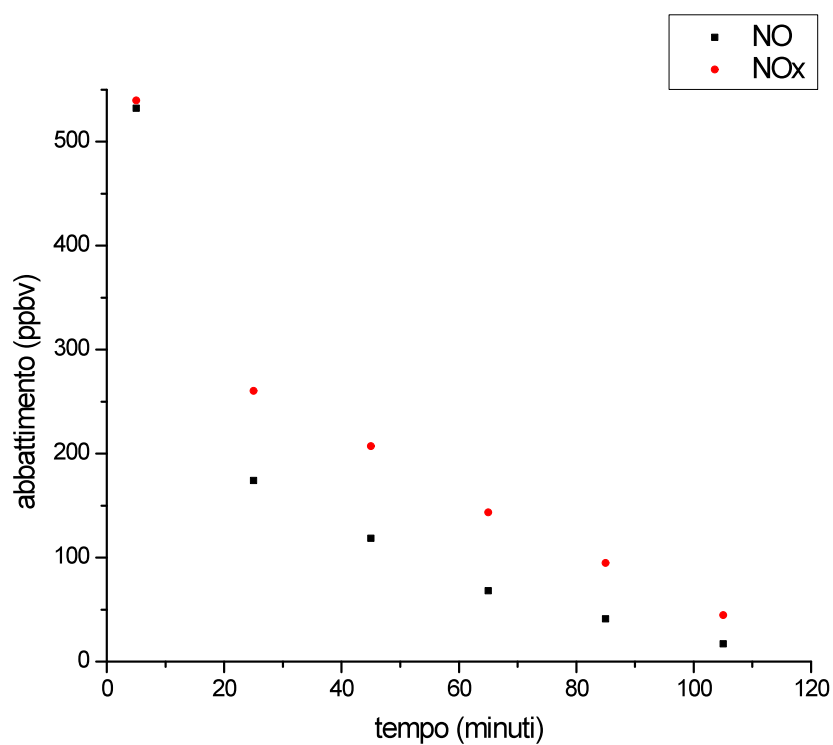


Fig. 11.40. Andamento dell'abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub> (dati grezzi).

Tempo (min)	Abbattimento NO (%)	
	Bianco	Campione
5	100	100
25	97.3	32.8
45	96.1	22.3
65	95.0	12.8
85	93.7	7.7
105	92.2	3.2

Tabella 11.30. Dati di abbattimento percentuale di NO.

Tempo (min)	Abbattimento NO <sub>x</sub> (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
25	98.4	48.2
45	98.2	38.4
65	97.8	26.6
85	97.5	17.6
105	96.9	8.3

Tabella 11.31. Dati di abbattimento percentuale degli NO<sub>x</sub>.

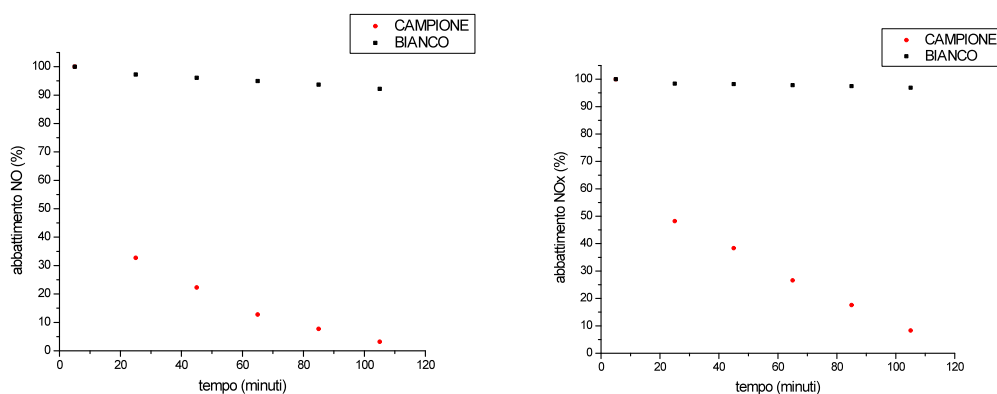


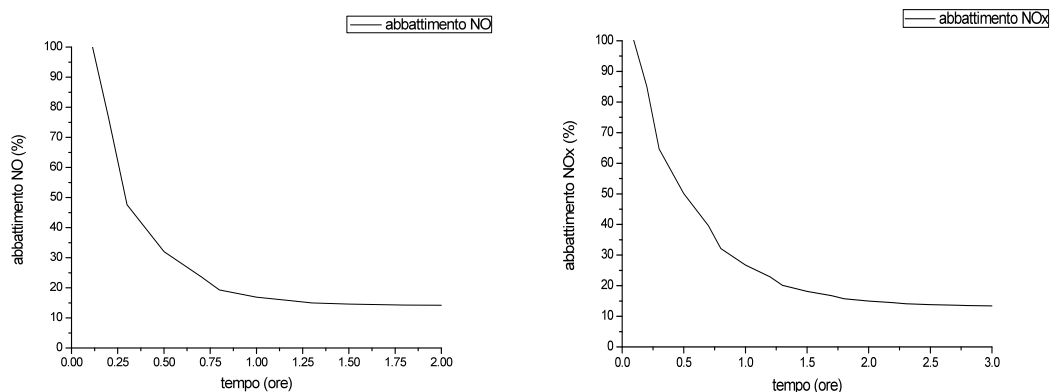
Fig. 11.41-11.42. Grafici degli abbattimenti percentuali di NO ed NO<sub>x</sub> sul campione e sul bianco.

Dai grafici riportati nelle figure 11.41 e 11.42 e dalla tabella 11.32 si osserva un'ottima efficienza nella decomposizione degli ossidi di azoto da parte dell'honeycomb. Per questa ragione il materiale può essere un buon candidato per costituire la parte attiva di filtri per la decontaminazione ambientale degli inquinanti gassosi e di sostanze tossiche volatili.

Tempo (min)		
	$\Delta \text{NO} (\%)$	$\Delta \text{NO}_x (\%)$
5	0.0	0.0
25	64.5	50.2
45	73.8	59.8
65	82.2	71.2
85	86.0	79.9
105	89.0	88.6

Tabella 11.32. Abbattimento percentuale normalizzato di NO e NO<sub>x</sub>.

Data l'elevata velocità di reazione nella degradazione delle specie volatili presenti si è scelto, in questo caso, di utilizzare un modello di tipo esponenziale per il fitting dei dati sperimentali.

Fig. 11.43-11.44. Curva di fitting per il decadimento di NO e NO<sub>x</sub>

Ossido	y0	A	R0	R <sup>2</sup>
NO	14.164	116.72566	-0,06253	0,985
NO <sub>x</sub>	13.1517	100.38662	-0,03335	0,983

Tab.11.33. Parametri della curva di fitting per il decadimento esponenziale di NO e NO<sub>x</sub>

Per quanto riguarda gli NO<sub>2</sub>, vengono riportati di seguito la tabella e il grafico dei dati grezzi del bianco e del campione.



Tempo (min)	Andamento NO <sub>2</sub> (ppbv)	
	Bianco	Campione
5	6.4	7.7
25	12.5	86.0
45	17.5	88.5
65	21.5	75.5
85	26.3	53.8
105	31.2	27.6

Tabella 11.34. Dati di degradazione del NO<sub>2</sub> sul bianco e sul campione.

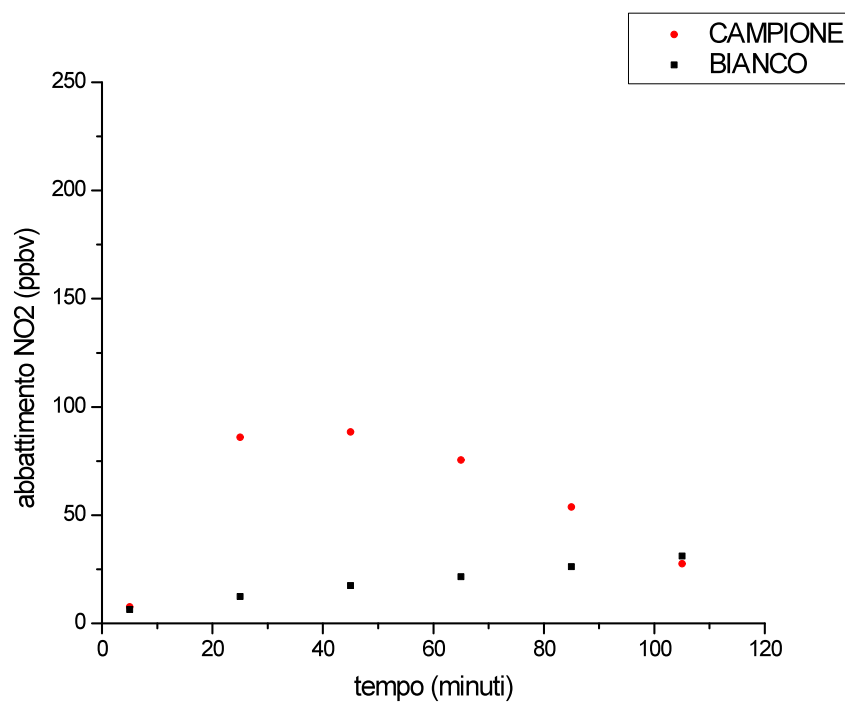
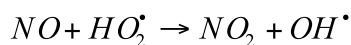


Fig. 11.45. Andamento dell'abbattimento di NO<sub>2</sub>

Come si può osservare nel grafico in figura 11.45, lo sviluppo della specie intermedia NO<sub>2</sub> segue un andamento a campana indice della completa trasformazione degli NO in NO<sub>2</sub> e della loro ulteriore ossidazione a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> secondo lo schema di reazione:



Questo andamento è indice della elevata efficienza fotocatalitica del sistema.

### 11.2.7 Test su lamiera smaltata porosa

- Preparazione del campione

Il supporto è stato preparato mediante applicazione a spruzzo di circa  $50 \text{ g/m}^2$  di una sospensione nanoparticellare al 6% in biossido di titanio a pH acido. Il campione è stato poi sottoposto a ciclo termico a  $550^\circ\text{C}$  per 4 minuti. La quantità di nanoparticelle depositate è stata valutata in  $3 \text{ g/m}^2$  espresse come  $\text{TiO}_2$ .

- Tempo di campionamento

Sono stati impostati intervalli di campionamento di 15 minuti, della durata di 5 minuti l'uno, per un totale di 7 misure.

- Risultati

Nei grafici delle figure 11.46 e 11.47 si può notare che la presenza della radiazione luminosa comporta l'instaurarsi di reazioni che danno luogo ad una conversione degli NO in  $\text{NO}_2$ . La causa è legata ad un probabile chemio-assorbimento delle specie volatili alla superficie del substrato che quindi favorisce delle reazioni fotoossidative sugli ossidi di azoto.

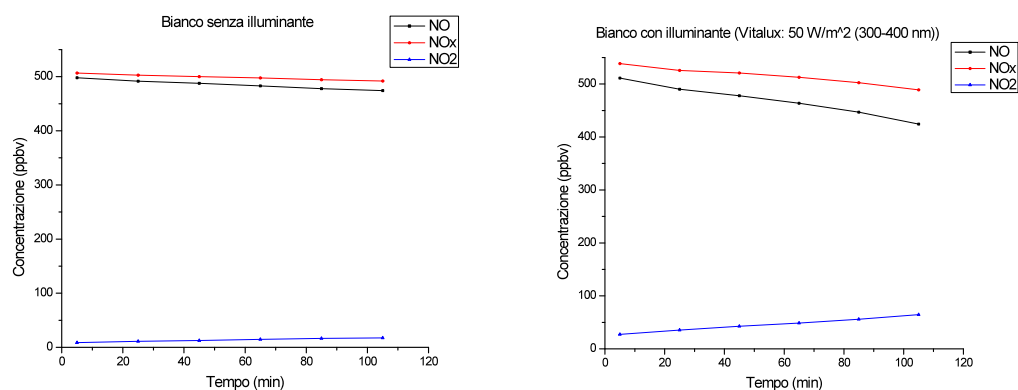
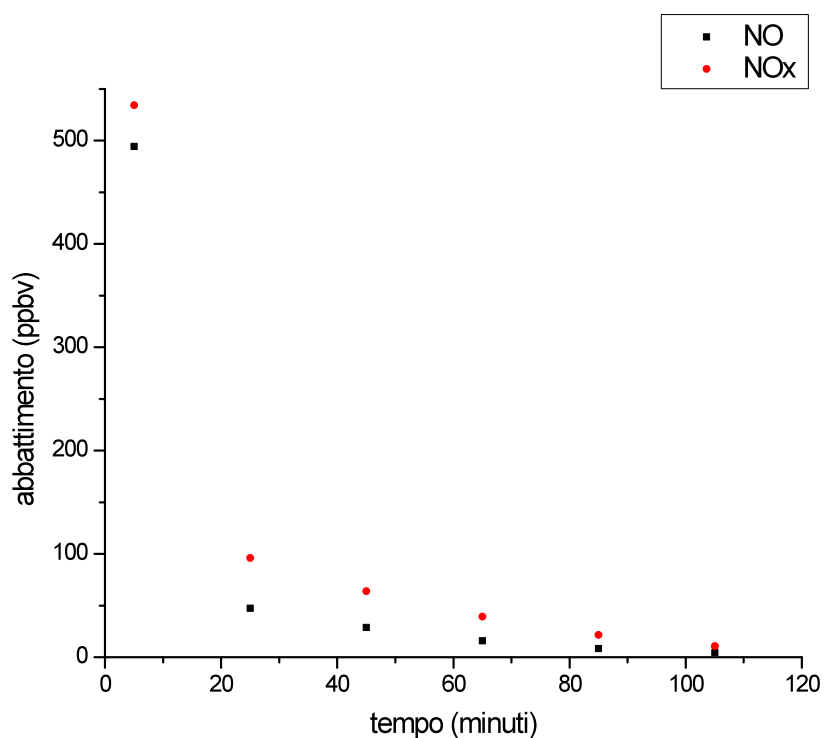


Fig.11.46-11.47. Grafici degli abbattimenti  $\text{NO}_x$  su supporto non trattato in assenza e in presenza di illuminazione

Tempo (min)	Abbattimento NO (ppbv)	
	NO	NO <sub>x</sub>
5	494.5	534.2
25	47.6	96.1
45	28.8	64.0
65	15.8	39.3
85	8.5	21.6
105	4.5	10.7

Tabella 11.35. Dati grezzi di abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub>.Fig. 11.48. Andamento dell'abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub> (dati grezzi).

Tempo (min)	Abbattimento NO (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
25	95.9	9.6
45	95.4	5.8
65	95.0	3.2
85	95.2	1.7
105	94.7	0.9

Tabella 11.36. Dati di abbattimento percentuale di NO.

Tempo (min)	Abbattimento NO <sub>x</sub> (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
25	97.6	18.0
45	96.7	12.0
65	95.2	7.4
85	93.3	4.0
105	90.8	2.0

Tabella 11.37. Dati di abbattimento percentuale di NO<sub>x</sub>.

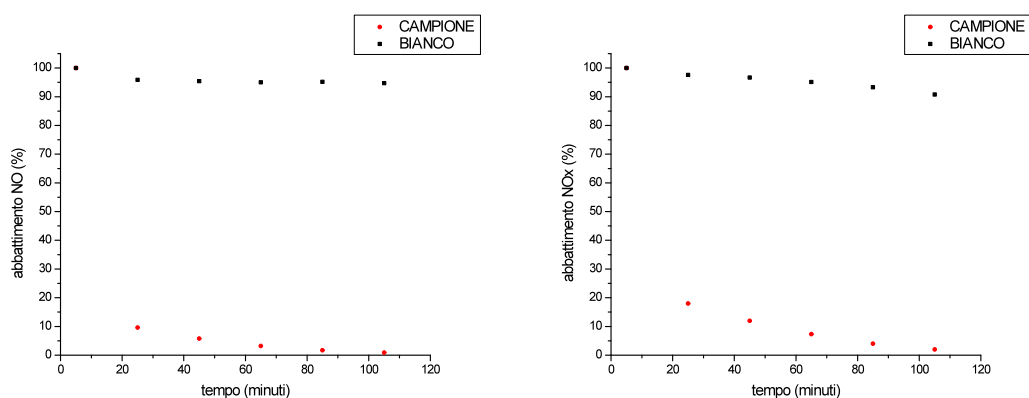


Fig. 11.49-11.50. Grafici degli abbattimenti percentuali di NO e NO<sub>x</sub> sul campione e sul bianco.

Dai grafici riportati nelle figure 11.49 e 11.50 e dalla tabella 11.37 si osserva un'ottima efficienza nella decomposizione degli ossidi di azoto da parte della lamiera porosa, il comportamento di questo materiale, deriva dalla microstruttura della superficie della lamiera: la forte rugosità della superficie determina un forte assorbimento delle specie volatili e quindi un maggior tempo di permanenza a contatto col substrato fotocatalizzatore di nanotitanio. La natura e la struttura del substrato influenza quindi in maniera determinante l'efficienza fotocatalitica del materiale, a tal proposito si confrontino i grafici delle figure 11.49 e 11.50 con quelli relativi alla lamiera smaltata lucida, un materiale chimicamente analogo ma con microstruttura completamente diversa (in quest'ultimo caso si ha una superficie molto levigata ed a porosità zero). [cfr. paragrafo 11.2.3 figg. 11.15-11.16]

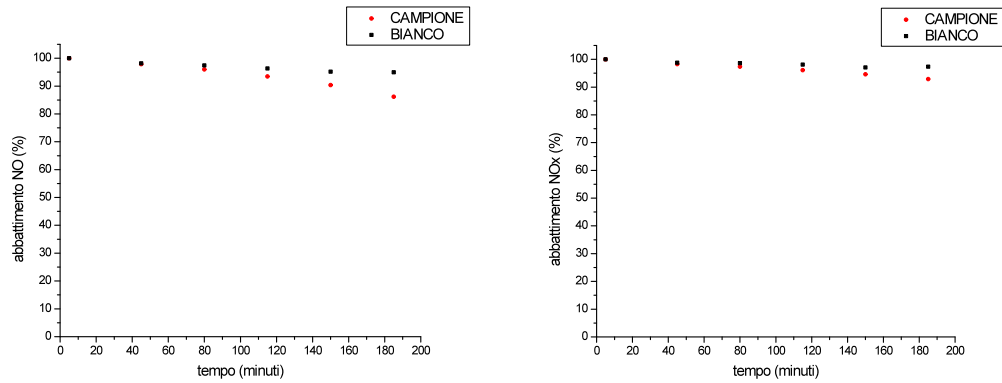


Fig. 11.15-11.16. Grafici degli abbattimenti percentuali degli NO ed NO<sub>x</sub> sul campione e sul bianco in una lamiera smaltata lucida.

La presenza di microstrutture diverse nella lamiera smaltata porosa ed in quella lucida è confermata da analisi morfologiche eseguite mediante microscopia a scansione ad emissione di campo (SEM-FEG), nella figura 11.52 si può osservare la presenza di strutture a "grappolo" di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> assenti sulla lamiera lucida.

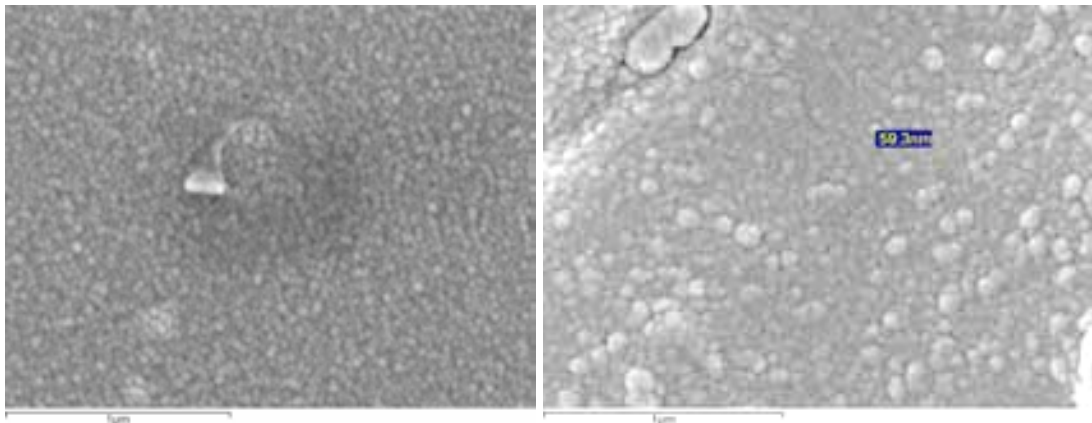


Fig. 11.51-11.52. Immagini riprese mediante SEM-FEG di una lamiera smaltata lucida (sx) e porosa (dx) trattate con un coating di nanotitanio. [50.000 x]

La particolare tessitura che si viene a creare sulla lamiera porosa rende questo materiale ottimale per usi come rivestimento antismog e per filtri ambientali attivi.

Tempo (min)		
	$\Delta \text{NO} (\%)$	$\Delta \text{NO}_x (\%)$
5	0.0	0.0
25	86.3	79.6
45	89.6	84.7
65	91.8	87.8
85	93,5	89.2
105	93.8	88.8

Tabella 11.38. Abbattimento percentuale normalizzato di NO e NO<sub>x</sub>.

Data l'elevata velocità di reazione nella degradazione delle specie volatili presenti si è scelto, anche in questo caso, di utilizzare un modello di tipo esponenziale per il fitting dei dati sperimentali.

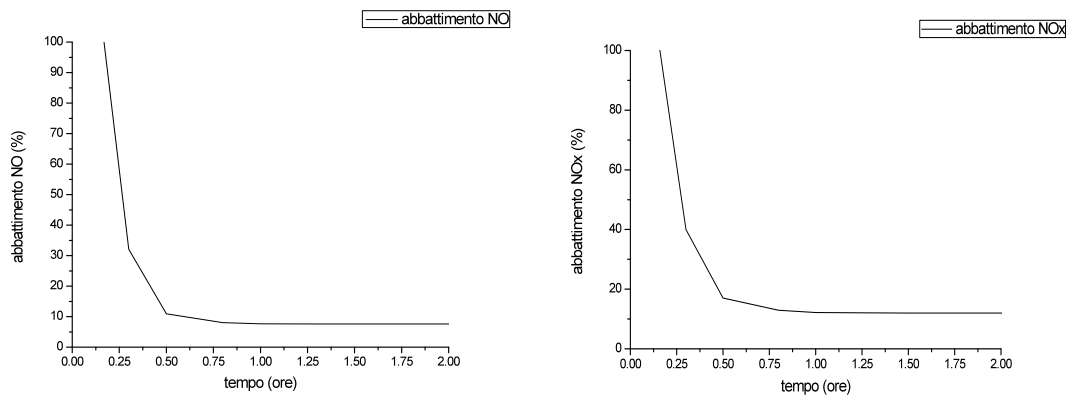


Fig. 11.53-11.54. Curva di fitting per il decadimento di NO e NO<sub>x</sub>

Ossido	y0	A	R0	R <sup>2</sup>
NO	7.59917	179.56503	-0.13291	0,998
NO <sub>x</sub>	12.00577	156.05272	-0.11464	0,994

Tab.11.39. Parametri della curva di fitting per il decadimento esponenziale di NO e NO<sub>x</sub>

Per gli NO<sub>2</sub> sono riportati di seguito la tabella e il grafico dei dati grezzi del bianco e del campione.

Tempo (min)	Andamento NO <sub>2</sub> (ppbv)	
	Bianco	Campione
5	27.5	35.5
25	35.5	69.0
45	42.8	55.6
65	48.8	39.6
85	55.8	25.0

Tabella 11.40. Dati di degradazione del NO<sub>2</sub> sul bianco e sul campione.

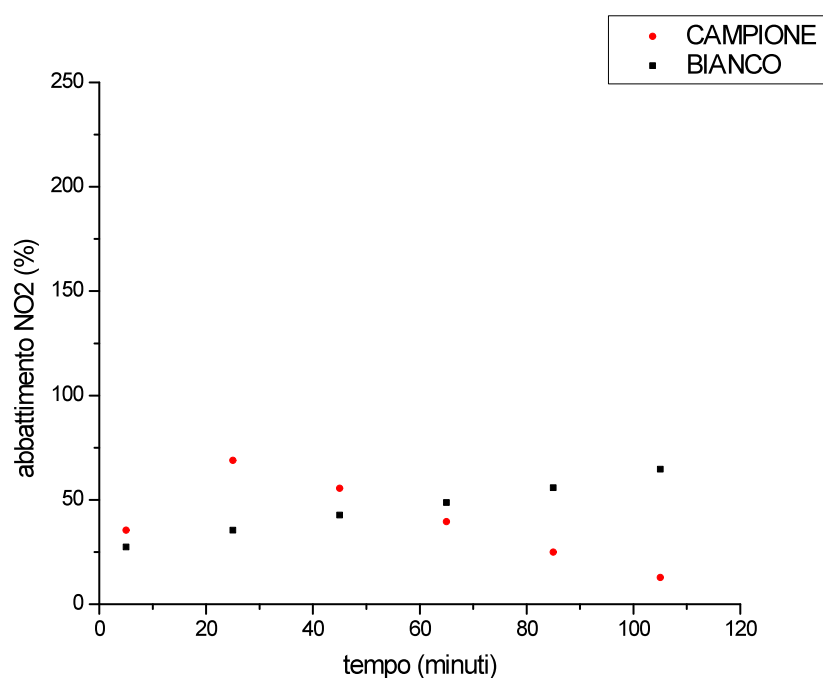


Fig. 11.55. Andamento dell'abbattimento di NO<sub>2</sub>

Come si può osservare nel grafico in figura 11.55, lo sviluppo della specie intermedia NO<sub>2</sub> segue anche in questo caso un andamento a campana indice della completa trasformazione degli NO in NO<sub>2</sub> e della loro ulteriore ossidazione a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. L'elevata efficienza fotocatalitica è testimoniata dalla presenza del massimo della curva a campana che appare dopo appena 20 minuti dall'inizio del test, la particolare microstruttura del materiale è anche responsabile dei fenomeni di adsorbimento ben visibili dall'andamento della specie NO<sub>2</sub> nel bianco.

### 11.2.8 Test su fibra di cemento

- Preparazione del campione

Il supporto è stato preparato mediante applicazione a pennello di circa  $150 \text{ g/m}^2$  di una sospensione nanoparticellare al 6% in biossido di titanio a pH acido diluita 1:5 con acqua ultrapura. Il campione è stato poi asciugato in stufa a temperatura ambiente. La quantità di nanoparticelle depositate è stata valutata in  $3,6 \text{ gr/m}^2$  espressi come  $\text{TiO}_2$ .

- Tempo di campionamento

Sono stati impostati intervalli di campionamento di 15 minuti, della durata di 5 minuti l'uno, per un totale di 5 misure.

- Risultati

Nei grafici delle figure 11.56 e 11.57 si osserva che la presenza della radiazione luminosa non influenza l'andamento nel tempo delle specie volatili in esame, in questo caso non si verificano fenomeni di adsorbimento superficiale né reazioni chimiche di ossidazione.

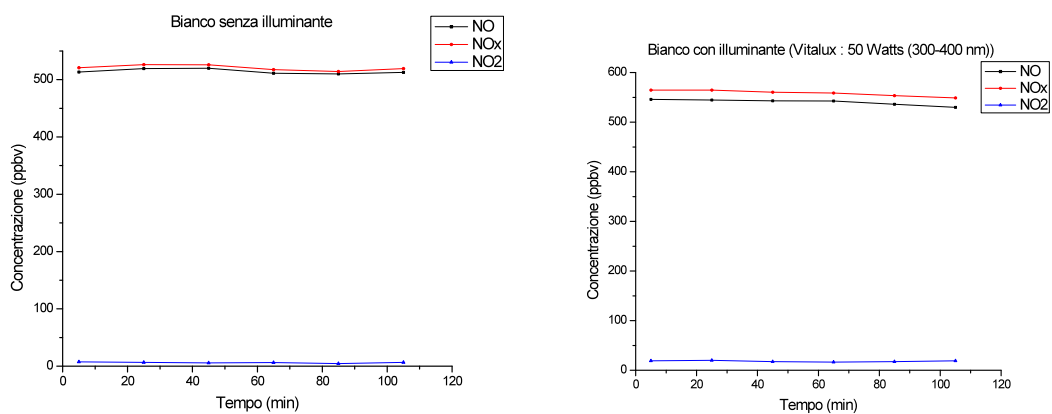


Fig.11.56-11.57. Grafici degli abbattimenti NOx su supporto non trattato in assenza e in presenza di illuminazione



Tempo (min)	Abbattimento NO (ppbv)	
	NO	NO <sub>x</sub>
5	553.5	560.0
25	28.3	52.1
45	12.9	29.9
65	6.2	16.9
85	3.6	10.1

Tabella 11.41. Dati grezzi di abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub>.

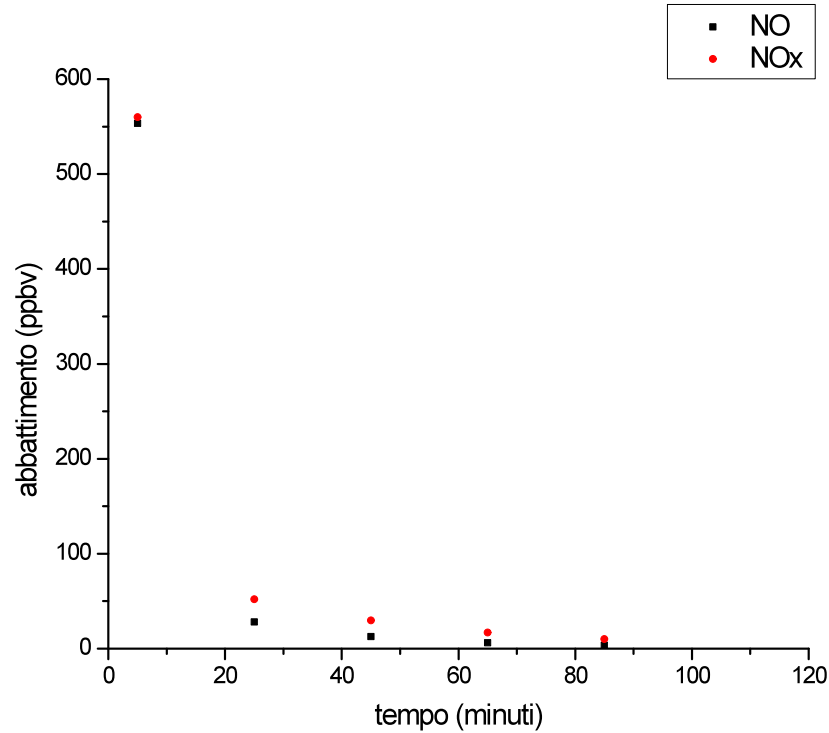
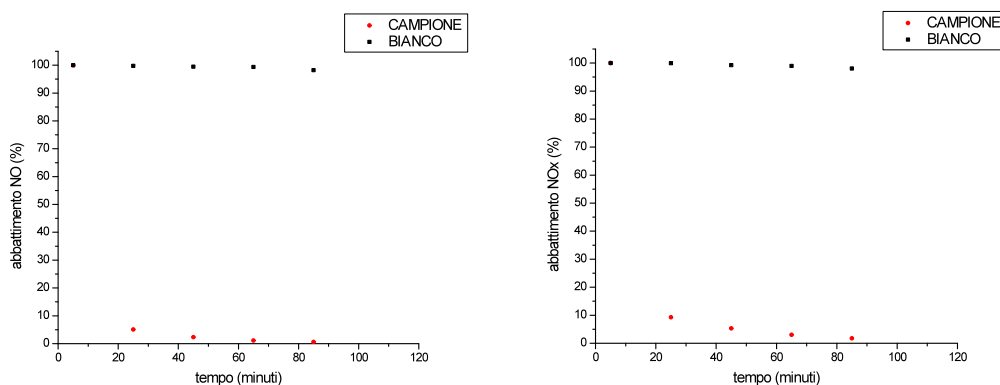


Fig. 11.58. Andamento dell'abbattimento degli NO e NO<sub>x</sub> (dati grezzi).

Tempo (min)	Abbattimento NO (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
25	99.8	5.1
45	99.5	2.3
65	99.4	1.1
85	98.2	0.7

Tabella 11.42. Dati di abbattimento percentuale di NO.

Tempo (min)	Abbattimento NO <sub>x</sub> (%)	
	Bianco	Campione
5	100.0	100.0
25	100.0	9.3
45	99.3	5.3
65	99.0	3.0
85	98.0	1.8

Tabella 11.43. Dati di abbattimento percentuale di NO<sub>x</sub>.Fig. 11.59-11.60. Grafici degli abbattimenti percentuali di NO (sx) ed NO<sub>x</sub> (dx) sul campione e sul bianco.

Dai grafici riportati nelle figure 11.59 e 11.60 e dalla tabella 11.44 si osserva un'eccezionale efficienza nella decomposizione degli ossidi di azoto da parte della fibra di cemento, questo comportamento fa diventare il materiale un eccellente candidato per filtri attivi per la decontaminazione ambientale degli inquinanti gassosi e delle sostanze tossiche volatili.

Tempo (min)		
	Δ NO (%)	Δ NO <sub>x</sub> (%)
5	0.0	0.0
25	94.7	90.7
45	97.2	93.9
65	98.3	95.9
85	97.6	96.2

Tabella 11.44. Abbattimento percentuale normalizzato di NO e NO<sub>x</sub>.

Anche in questo caso la microstruttura gioca un ruolo fondamentale per determinare le caratteristiche fotocatalitiche del campione. Se osserviamo l'immagine (figura 11.61)

di un campione di fibra di cemento trattato con un coating di nanoparticelle di biossido di titanio non può sfuggirci la gerarchia strutturale che procede dalla microfibra immersa nella matrice cementizia fino alla nanostruttura attiva di anatasio. Questa complessità gerarchica è spesso alla base dei comportamenti altamente performanti dei nanomateriali.

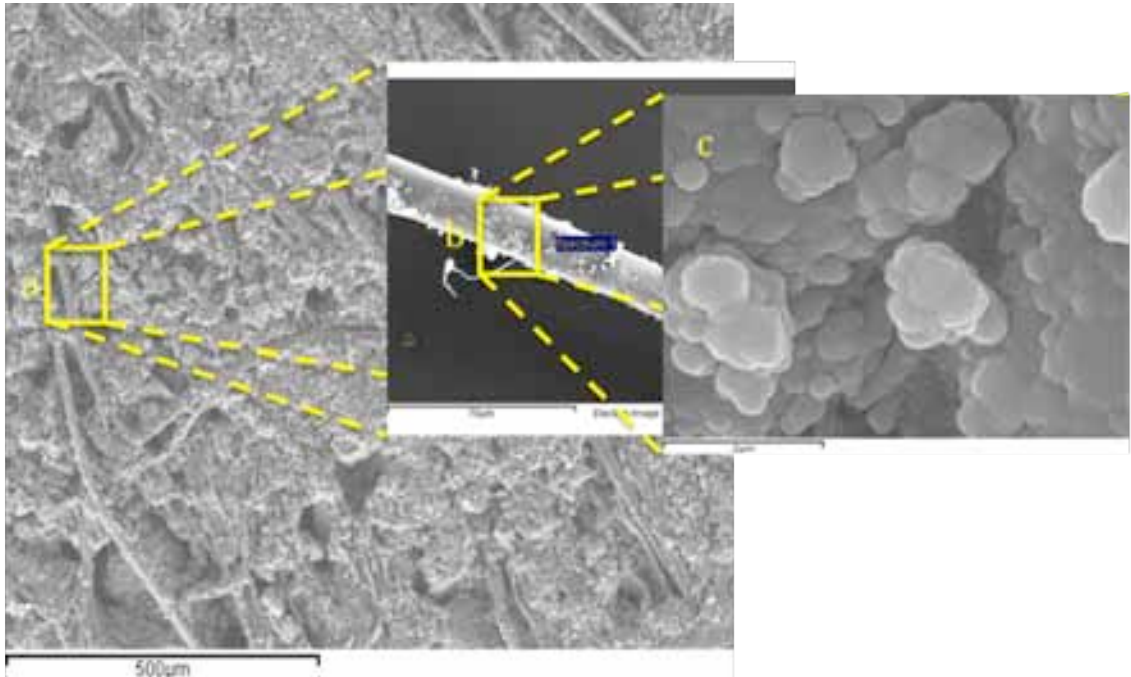


Fig. 11.61. Struttura gerarchica in un pannello di fibrocemento. Fibra inorganica immersa nella matrice (a), fibra isolata con coating (b), ingrandimento della superficie della fibra, è ben visibile la nanostruttura costituita da nano biossido di titanio (c).

Data l'elevata velocità di reazione nella degradazione delle specie volatili presenti si è scelto, anche in questo caso, di utilizzare un modello di tipo esponenziale per il fitting dei dati sperimentali.

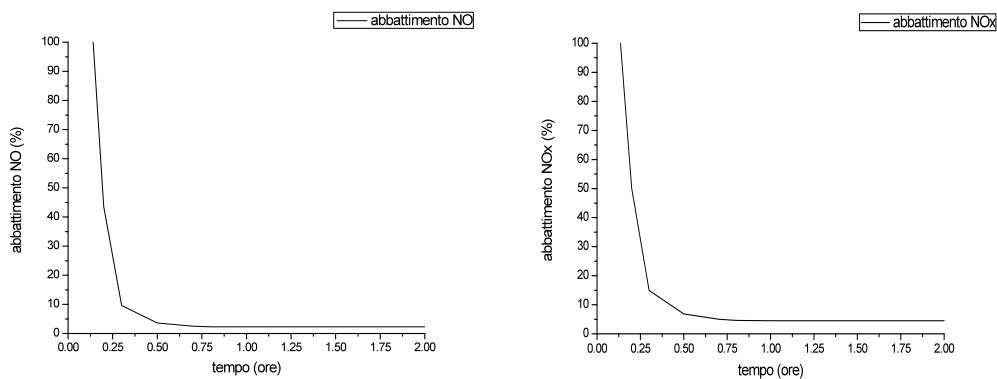


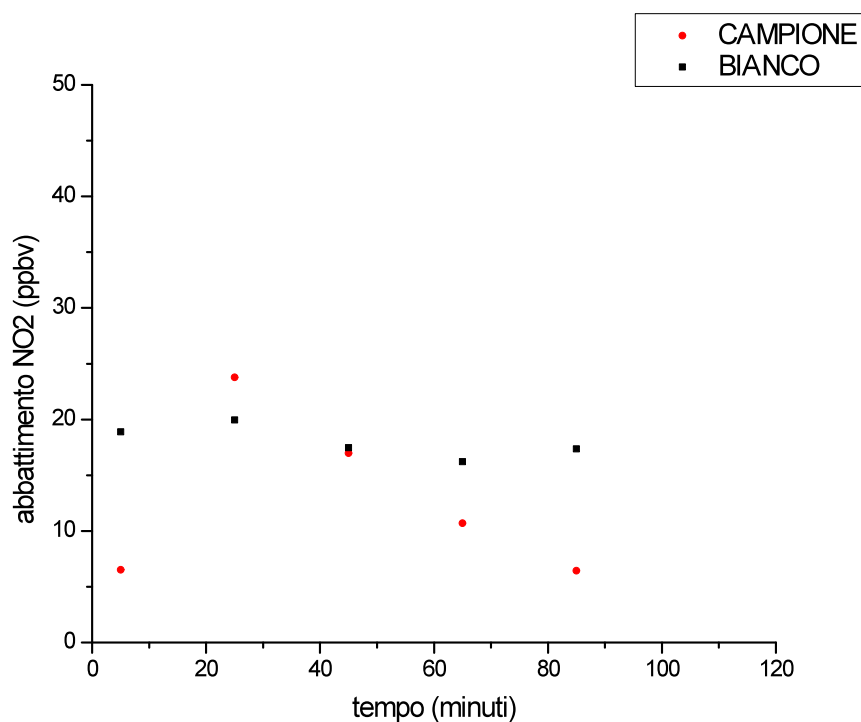
Fig. 11.62-11.63. Curve di fitting per il decadimento di NO e NO<sub>x</sub>

Ossido	y0	A	R0	R <sup>2</sup>
NO	2.27826	231.7092	-0.17267	0,999
NO <sub>x</sub>	4.50203	199.98999	-0.14784	0,999

Tab.11.45. Parametri della curva di fitting per il decadimento esponenziale di NO e NO<sub>x</sub>

Per gli NO<sub>2</sub> vengono riportati di seguito la tabella e il grafico dei dati grezzi del bianco e del campione.

Tempo (min)	Andamento NO <sub>2</sub> (ppbv)	
	Bianco	Campione
5	18.9	6.5
25	20.0	23.8
45	17.5	17.0
65	16.2	10.7
85	17.4	6.4

Tabella 11.46. Dati di degradazione del NO<sub>2</sub> sul bianco e sul campione.Fig. 11.64. Andamento dell'abbattimento di NO<sub>2</sub>

Come si può osservare nel grafico in figura 11.64, lo sviluppo della specie intermedia NO<sub>2</sub> segue anche in questo caso un andamento a campana indice della completa trasformazione degli NO in NO<sub>2</sub> e della loro ulteriore ossidazione a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. In questo caso si deve osservare un alto valore del fondo nel caso dell'andamento degli NO<sub>2</sub> nel

bianco, tuttavia non si osservano derive nella percentuale della specie nel tempo, indice di assenza di reazioni fotocatalizzate alla superficie del campione non trattato.

### 11.3 Test di abbattimento di VOCs

La scelta delle molecole target per questo tipo di studio si è basata sulla proposta di normativa UNI presentata dalla azienda Italcementi in merito alla degradazione catalitica di microinquinanti organici presenti nell'aria. In tale normativa si fa riferimento ad una miscela di 4 componenti denominata BTEX, ossia benzene, toluene, etilbenzene e xilene.

Le condizioni sperimentali sono state regolate in modo da poter lavorare contemporaneamente con tutte e 4 le molecole, nelle condizioni di umidità relativa del  $50 \pm 10\%$  alla temperatura di  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Per quanto riguarda la sorgente luminosa, è stata utilizzata la medesima lampada dei test degli  $\text{NO}_x$ . Potenza radiante e informazioni sulla lampada sono riportate nel paragrafo 11.2. Poiché, in linea di principio, la degradazione di molecole organiche molto stabili come il benzene e i suoi derivati è più difficile rispetto alla ossidazione degli ossidi di azoto, si è scelto di eseguire il test sul supporto che si è dimostrato il più efficace nel caso della distruzione degli  $\text{NO}_x$ , ossia la fibra di cemento.

Il test è stato condotto eseguendo analisi secondo la seguente modalità:

- Supporto non trattato senza irraggiamento (bianco NT)
- Supporto non trattato in presenza di irraggiamento (bianco NTI)
- Supporto trattato con nano titanio in presenza di irraggiamento (campione)

I test sui bianchi (NT e NTI) sono stati eseguiti per verificare la presenza di fenomeni di adsorbimento dei gas sulla superficie del substrato e/o di reazioni chimiche dovute all'interazione della luce con il gas analita e il substrato utilizzato.

Dopo numerosi esperimenti condotti su diverse tipologie di campioni si è osservato che la presenza della nano struttura di titanio è influente sul comportamento del substrato in assenza di illuminazione, si è quindi deciso di riferire l'andamento della degradazione dei gas contaminanti al supporto non trattato. Per ogni analisi è stato

effettuato un campionamento ogni 10 minuti, della durata di 5 minuti l'uno, per un totale di 15 cicli. L'andamento è stato poi visualizzato in un grafico, nel quale l'intensità del segnale è stata messa in relazione al tempo di analisi. Le intensità si riferiscono ai valori delle aree sottese ai picchi cromatografici ottenuti in ciascuna misura mediante tecnica di Gas Massa (GC-MS). Nelle figure successive si riportano un cromatogramma della miscela BTEX ed i relativi spettri di massa corrispondenti a ciascun picco cromatografico.

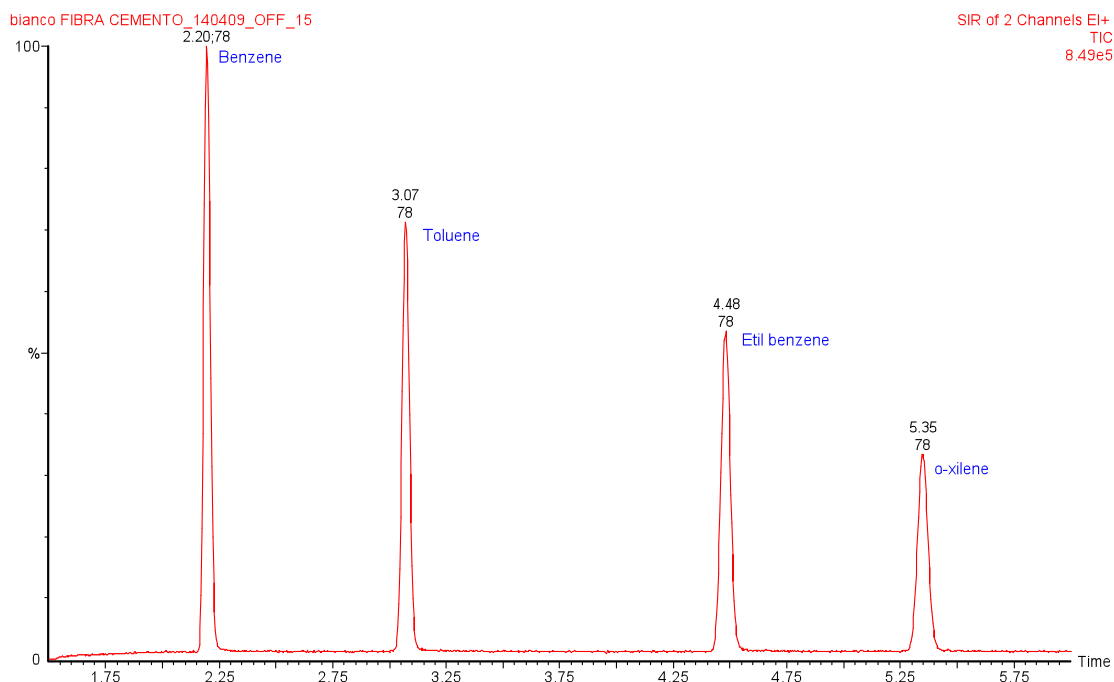


Fig. 11.65. Cromatogramma GC-MS dei BTEX

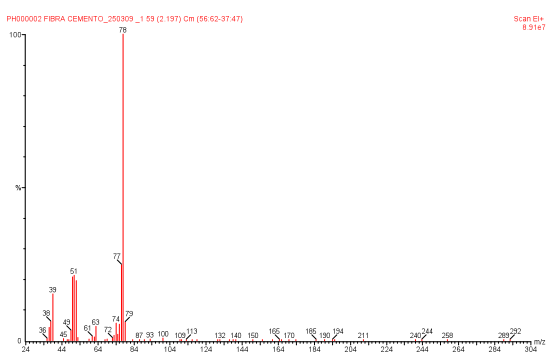


Fig. 11.66. Spettro di massa del benzene

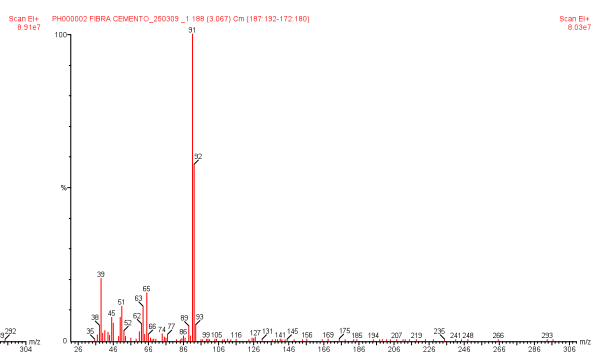


Fig. 11.67. Spettro di massa del toluene

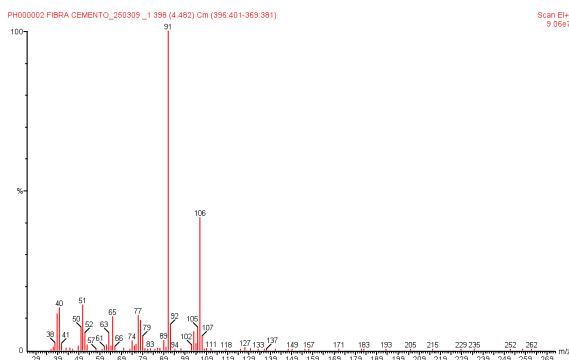


Fig. 11.68. Spettro di massa dell'etil-benzene



Fig. 11.69. Spettro di massa dell'orto-xilene

## • Risultati

Nelle figure 11.70 e 11.71 sono riportati i grafici del bianco (supporto non trattato), con e senza illuminante.

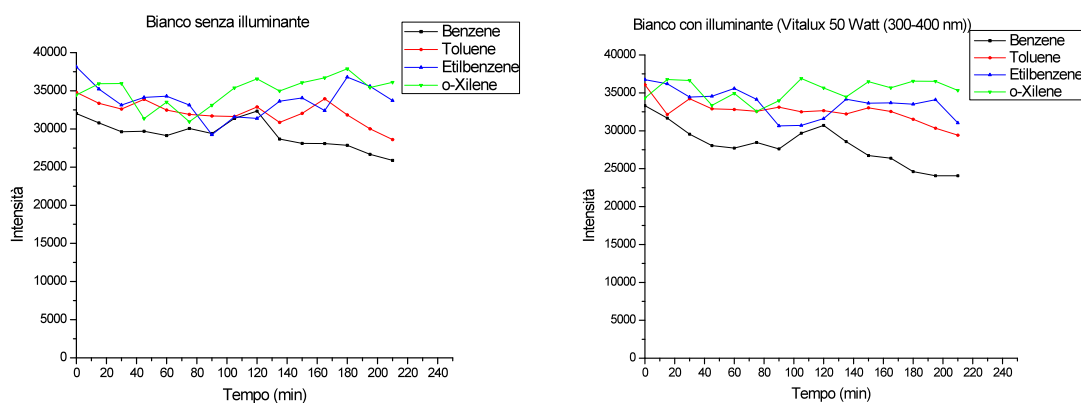


Fig.11.70-11.71. Grafici degli abbattimenti dei BTEX su supporto non trattato in assenza e in presenza di illuminazione

L'andamento del bianco sia in assenza che in presenza di radiazione luminosa mostra che non si verificano fenomeni di adsorbimento sulla superficie del supporto né si instaurano reazioni chimiche foto-ossidative.

Nelle tabelle 11.47-11.50 sono riportati i dati elaborati per le specie volatili in esame e i grafici corrispondenti. I grafici nelle figure 11.72-11.75 sono relativi agli abbattimenti delle specie organiche per il campione e per il rispettivo bianco.

Tempo (min)	Abbattimento Benzene (%)	
	Bianco	Campione
0	100.0	100.0
15	95.1	86.6
30	88.7	75.3
45	84.2	64.7
60	83.2	38.4
75	85.5	36.1
90	82.9	27.0
105	89.1	19.9
120	92.2	13.0
135	85.8	6.2
150	80.3	4.2

Tab. 11.47. Dati di abbattimento percentuale del benzene

Tempo (min)	Abbattimento Toluene (%)	
	Bianco	Campione
0	100.0	100.0
15	89.2	61.4
30	94.9	45.2
45	91.2	19.6
60	91.0	9.3
75	90.3	6.1
90	91.8	4.7

Tabella 11.48. Dati di abbattimento percentuale del toluene

Tempo (min)	Abbattimento Etilbenzene (%)	
	Bianco	Campione
0	100.0	100.0
15	98.6	40.6
30	93.8	34.1
45	94.1	10.8

Tabella 11.49. Dati di abbattimento percentuale del etil-benzene



Tempo (min)	Abbattimento o-Xilene (%)	
	Bianco	Campione
0	100.0	100.0
15	107.1	35.4
30	106.7	27.3
45	97.2	14.0

Tabella 11.50. Dati di abbattimento percentuale del orto-xilene

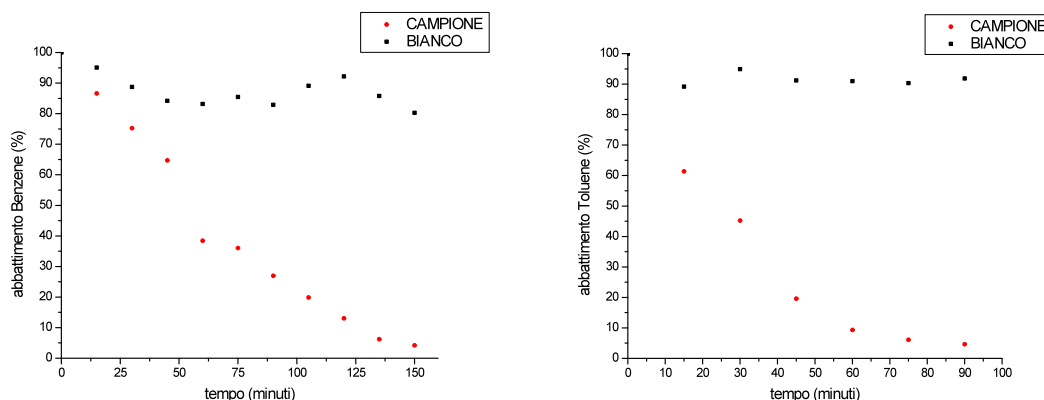


Fig. 11.72-11.73. Andamento dell'abbattimento del benzene e toluene

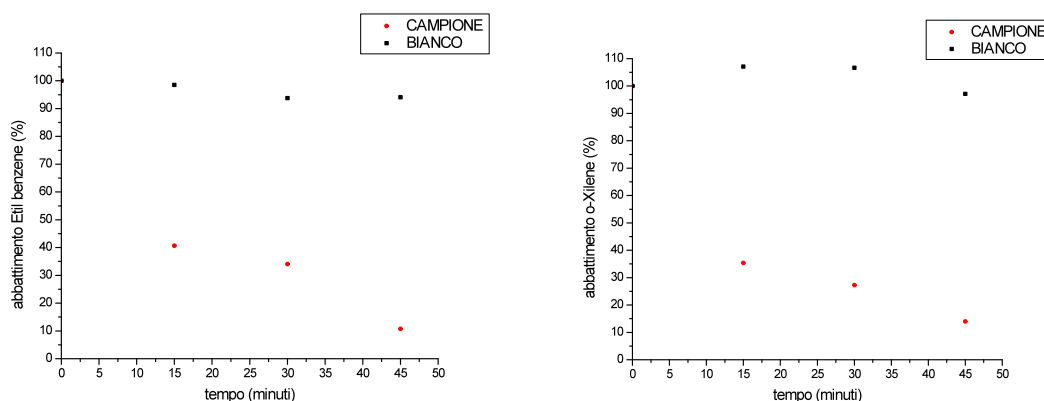


Fig. 11.74-11.75. Andamento dell'abbattimento dell'etil-benzene e dell'orto-xilene

Si può notare che i tempi di degradazione diminuiscono passando dall'o-xilene, caratterizzato da un anello aromatico con 2 gruppi metilici, al benzene. Questo può indicare che il processo di ossidazione di una molecola organica aromatica contenente gruppi funzionali comprende uno stadio iniziale dove la struttura elimina i gruppi e forma benzene, questo modello può quindi spiegare il più lento processo di degradazione dei derivati benzenici rispetto al benzene stesso. Per ciascuna molecola, i

dati sono stati trattati mediante fitting analitico di tipo esponenziale secondo un'equazione del tipo

$$y = y_0 + A * e^{(R0*x)}$$

Equazione x. Andamento esponenziale

Nella tabella 11.51 sono riportati i dati elaborati per un abbattimento percentuale normalizzato delle specie organiche in esame insieme ai rispettivi grafici di fitting (figure 11.76-11.79).

Tempo (min)				
	Δ Benzene (%)	Δ Toluene (%)	Δ Etil benzene (%)	Δ o-Xilene (%)
0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	8.5	27.8	57.9	71.7
30	13.5	49.7	59.7	79.5
45	19.5	78.7	83.3	83.2
60	44.8	81.7	-	-
75	49.4	84.2	-	-
90	55.9	87.2	-	-
105	69.2	-	-	-
120	79.2	-	-	-
135	79.6	-	-	-
150	76.1	-	-	-

Tabella 11.51. Abbattimento percentuale normalizzato dei BTEX

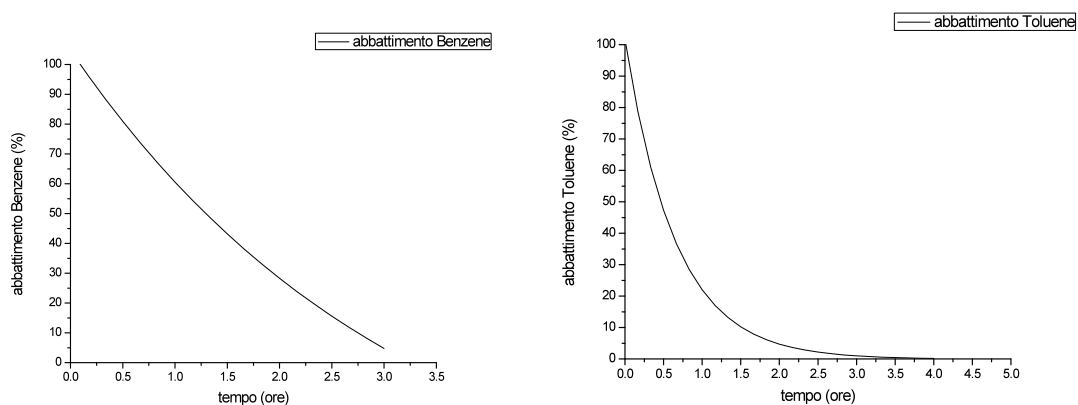


Fig. 11.76-11.77. Curva di fitting esponenziale per il benzene e per il toluene

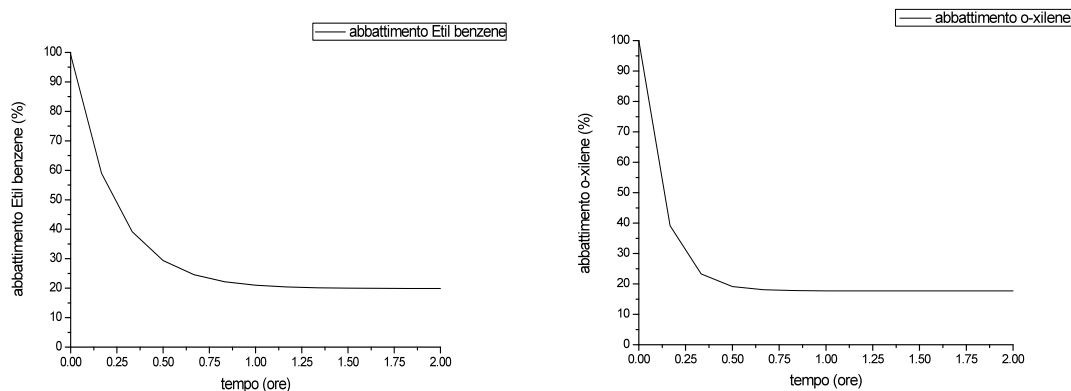


Fig. 11.78-11.79. Curva di fitting esponenziale per l'etil-benzene e per l'orto-xilene

Specie chimica	y0	A	R0	R <sup>2</sup>
Benzene	-59.0217	163.75977	-0.00524	0,978
Toluene	-0,06155	101.73153	-0,02547	0,987
Etil-benzene	19.87143	79.35624	-0.07075	0,885
Orto-xilene	17.70267	82.27804	-0.13462	0.997

Tab.11.52. Parametri della curva di fitting per il decadimento esponenziale dei BTEX.

Dai dati relativi alla degradazione delle sostanze organiche volatili su fibra di cemento funzionalizzata con nanotitanio si evince l'alta efficienza fotocatalitica di questo materiale nei confronti di una classe di sostanze (BTEX) che si trova comunemente nell'inquinamento indoor.

Pannelli in fibra di cemento possono quindi entrare a far parte di dispositivi attivi di purificazione dell'aria di ambienti industriali o domestici. Analogamente questi materiali potranno essere utilizzati outdoor in stazioni di servizio oppure su strade di grande comunicazione per limitare i problemi legato all'uso di additivi organici nei carburanti.



## 12 Modello cinetico e dimensionamento di un prototipo

In questo lavoro si è sviluppato un sistema da laboratorio per valutare l'efficacia foto catalitica di diversi substrati nanostrutturati preparati all'interno del laboratorio di ricerca avanzata CERICOL. I risultati sperimentali sono stati così incoraggianti da spingere la direzione di Colorobbia Italia a depositare una domanda di Brevetto Europeo<sup>[124]</sup>.

In questo momento è utilizzato nell'attività di caratterizzazione funzionale dei substrati con coating di nano titanio nell'ambito della ricerca in CERICOL e in quella di assistenza tecnica come supporto alla divisione dell'assistenza clienti.

Come si è visto l'ossidazione UV-catalitica o foto catalitica (PCO) è una tecnologia che permette di trattare bassi livelli di concentrazione (<1-10 ppmv di VOC totali), quindi in futuro si può pensare a sviluppare dispositivi per l'abbattimento di gas contaminanti trovati in ambienti interni o esterni.

L'aspetto interessante di questa tecnologia è che l'agente ossidante utilizzato è semplicemente l'ossigeno presente nell'aria in una percentuale di circa il 20%. Dal momento che questa concentrazione è molto più elevata rispetto alla concentrazione dei gas inquinanti, sia che si tratti di ambienti chiusi, sia laddove si incontrano di particolari condizioni outdoor come strade molto trafficate (effetto canyon); non è necessario impiegare ulteriori ossidanti come ozono ( $O_3$ ) o perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ) con conseguenti notevoli risparmi nei costi di depurazione. L'analisi che viene presentata in questo lavoro servirà a gettare le basi per una valutazione dei costi connessi allo sviluppo di un sistema prototipale di ossidazione fotocatalitica.

### 12.1 Progetto del sistema fotocatalitico

La metodologia per dimensionare un reattore foto catalitico e stimare i costi per un prototipo commerciale sono riportati in figura 12.1:

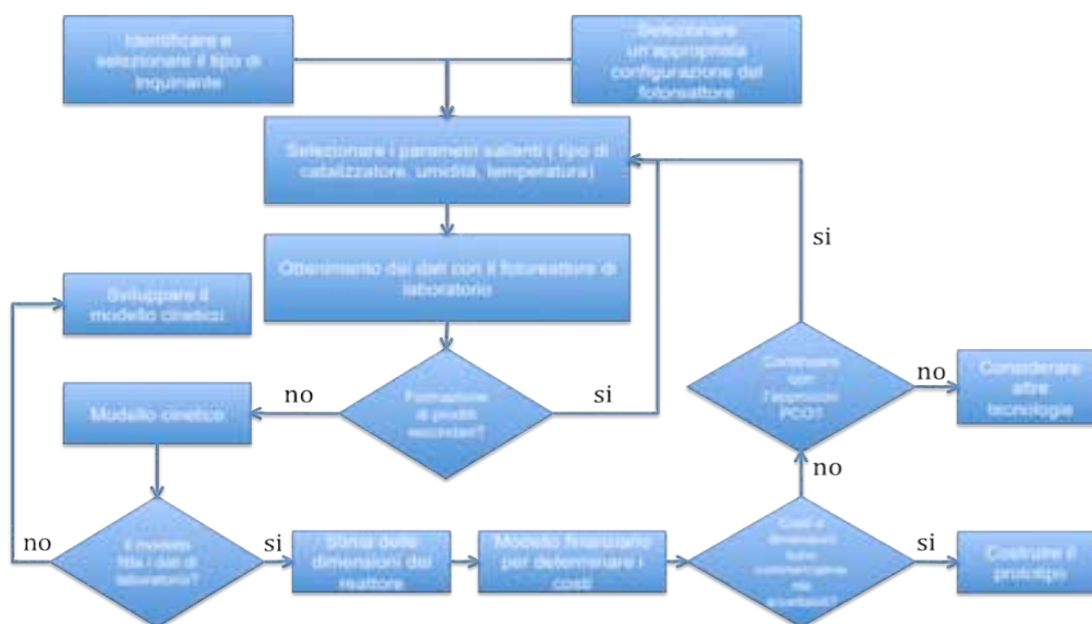


Figura 12.1. Metodologia per lo sviluppo commerciale di un prototipo di reattore foto catalitico.

Inizialmente sono individuati uno o più gas che dovranno essere sottoposti al trattamento, è quindi selezionata una opportuna configurazione: volume della camera, geometria degli elementi attivi, flussi gassosi all'interno della camera, tipo di sorgente luminosa ed irradianza sulla superficie foto attiva, temperatura, tasso di vapor acqueo presente ecc..

Al termine di questa prima fase vengono scelti dei parametri salienti in modo da iniziare la fase sperimentale di laboratorio di acquisizione dei dati col foto reattore sviluppato in questo lavoro.

Il lavoro sperimentale permette il monitoraggio dei prodotti secondari di ossidazione formati durante il processo fotodegradativo mediante chemiluminescenza e gas-massa. Nel caso venga osservata la presenza di specie secondarie (intermedi o "side chain reactions molecules") si modificheranno le caratteristiche del catalizzatore e/o del substrato funzionalizzato. Se necessario si modificheranno le condizioni di reazione dei processi di preparazione dei nanomateriali. Se alla fine di questo lavoro sperimentale viene accertata l'assenza di prodotti secondari, o la presenza di questi a livelli accettabili, si potrà iniziare a costruire i modelli cinetici in modo da avere elementi per stimare le dimensioni del reattore PCO ed analizzarne i costi.

Una volta effettuata la valutazione dei costi e stabilito che questi sono commercialmente accettabili allora si potrà iniziare la produzione del prototipo, altrimenti si dovrà considerare una differente configurazione, un differente "set" di

condizioni operative oppure si dovrà essere costretti a percorrere una tecnologia ossidativa alternativa.

## 12.2 Dimensionamento del sistema

Il progetto di un fotoreattore per POR dovrebbe essere impostato su una specifica applicazione o sulla base di un set specifico ed omogeneo di contaminanti gassosi scelti sulla base di specifiche esigenze tecniche.

Questo fatto suggerisce che si dovrà sviluppare modelli specifici per ogni applicazione (o classe omogenea di applicazioni) e su definite specie chimiche di contaminanti ambientali. L'approccio prevede le seguenti fasi:

- 1 viene selezionato (ed eventualmente opportunamente modifica) un modello cinetico per la POR
- 2 si effettuano un numero significativo di esperimenti per ciascun modello (specie chimica) di contaminante scelto
- 3 i dati empirici ottenuti vengono fittati col modello/i cinetico/i selezionati in modo da determinare la costante di velocità di reazione delle specie
- 4 I parametri di illuminazione e le sorgenti vengono fissati in modo da poter essere scalati in un prototipo su scala industriale
- 5 si determinano le quantità di foto catalizzatore ( $\text{TiO}_2$  nanometrico applicato sui substrati scelti) necessarie per le definite condizioni iniziali, includendo le stime dei volumi di aria da trattare e della concentrazione iniziale e finale degli inquinanti gassosi selezionati.
- 6 i costi vengono stimati in base alla analisi dei costi industriali, al consumo di potenza elettrica, al costo di manutenzione ed alle quantità di fotocatalizzatore richieste ed alla loro eventuale sostituzione periodica

### 12.2.1 Modello cinetico per la PCO

Assumendo che l'ossidazione foto catalitica di un contaminante gassoso segua una legge di potenza si avrà<sup>[125,126]</sup>:

$$r_a = k_A \cdot C_A^n = -\frac{V_{res}}{W} \cdot \frac{dC_A}{dt} \quad 1$$

nell'equazione 1,  $r_a$  è la velocità di reazione espressa in  $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $k_a$  è la costante della velocità di reazione,  $C_A$  rappresenta la concentrazione della specie contaminante A in  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $n$  è l'ordine di reazione relativa alla scomparsa (o alla conversione) del contaminante,  $V_{res}$  è il volume del "reservoir" cioè dell'ambiente (interno od esterno) dove il contaminante è presente,  $W$  è la massa del catalizzatore in grammi mentre  $t$  è il tempo di reazione espresso in secondi.

In un volume privo di scambi con volumi adiacenti, ed in questo caso la configurazione "indoor" risulta più aderente al modello, la concentrazione di contaminanti in un ambiente chiuso decresce nel tempo durante il trattamento; per questa ragione il termine a sinistra dell'equazione è negativo.

Vediamo inoltre che l'equazione (1) non contiene un termine esplicito per l'irradianza ( $\text{mW cm}^{-2}$ ) che arriva sul foto catalizzatore, per questa ragione se l'equazione cinetica sarà usata per scalare il prototipo industriale si dovrà aver cura di mantenere anche in quest'ultimo caso la stessa irradianza media sulle superfici attive di quella sperimentata sul fotoreattore di laboratorio.

Un'altra avvertenza sarà quella di rappresentare, nel caso di applicazioni che coinvolgono più gas contaminanti, la concentrazione totale in termini di un'equivalente concentrazione di un singolo gas (come ad esempio l'esano).

Una soluzione dell'equazione (1) si trova separando le variabili ed integrando:

$$\frac{k_A \cdot W}{V_{res}} \int_{t=0}^{t=t} dt = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-n} \cdot dC_A \quad 2$$

$C_{A0}$  rappresenta la concentrazione iniziale al tempo 0 mentre  $C_A$  è la concentrazione al tempo  $t$  del processo di fotoreazione. Riarrangiando l'equazione (2) si avrà:



$$\int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-n} \cdot dC_A = -\frac{k_A \cdot W}{V_{res}} \cdot t \quad 3$$

L'equazione (3) costituisce una forma generale per la cinetica di decomposizione dei gas contaminanti, per integrare la parte sinistra dell'equazione è tuttavia necessario avere un valore numerico di n. Questo può essere trovato in letteratura per una data specie chimica di inquinante e un dato set di condizioni sperimentali, tuttavia a mio avviso è più opportuno stimare il valore di n attraverso da set up sperimentali.

In via di esempio si elaborano le equazioni per due valori di n utilizzati nelle cinetiche di decomposizione delle sostanze organiche [1]:  $n = \frac{1}{2}, n = \frac{4}{5}$  l'equazione (3) allora diventa:

$$\begin{aligned} \int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-\frac{1}{2}} \cdot dC_A &= \frac{C_A^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2}} \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = C_A^{\frac{1}{2}} - C_{A0}^{\frac{1}{2}} = -\frac{k_A \cdot W}{2 \cdot V_{res}} \cdot t \\ C_A^{\frac{1}{2}} &= -\frac{k_A \cdot W}{2 \cdot V_{res}} \cdot t + C_{A0}^{\frac{1}{2}} \\ \int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-\frac{4}{5}} \cdot dC_A &= \frac{C_A^{\frac{1}{5}}}{\frac{1}{5}} \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = C_A^{\frac{1}{5}} - C_{A0}^{\frac{1}{5}} = -\frac{k_A \cdot W}{5 \cdot V_{res}} \cdot t \\ C_A^{\frac{1}{5}} &= -\frac{k_A \cdot W}{5 \cdot V_{res}} \cdot t + C_{A0}^{\frac{1}{5}} \end{aligned} \quad 4a-4b$$

Come possiamo vedere, le equazioni 4a-4b sono lineari ( $y=mx+b$ ), quindi è possibile utilizzare lo “slope” della linea che fitta meglio i dati sperimentali per trovare la costante di reazione  $k_a$ :

$$\begin{aligned} k_A &= -slope \cdot \frac{2 \cdot V_{res}}{W} \\ k &= mol^{\frac{1}{2}} \cdot L^{\frac{1}{2}} \cdot g^{-1} \cdot s^{-1} \\ k_A &= -slope \cdot \frac{5 \cdot V_{res}}{W} \\ k &= mol^{\frac{1}{5}} \cdot L^{\frac{4}{5}} \cdot g^{-1} \cdot s^{-1} \end{aligned} \quad 5$$

Si noti che le unità di misura di k dipendono da n. Il valore dello “slope” è quello delle curve che approssimeranno meglio i dati ottenuti dagli esperimenti di conversione.

## 12.2.2 Esperimento di conversione

Gli esperimenti di conversione dovrebbero essere condotti utilizzando un set di condizioni note (volume della camera di reazione, irradianza, umidità, temperatura..., concentrazione iniziale dell'inquinante (queste devono essere il più possibile vicine a quelle operative). In tabella sono riportati i dati a un esperimento condotto in collaborazione con una azienda interessata alla degradazione di inquinanti ambientali, per ragioni di riservatezza il nome dell'azienda non verrà pubblicizzato, in tabella 12.1 si riportano i dati sperimentali:

t (s)	Ca (ppmv)	mol/L
0	9,5	3,88302E-07
3600	7,85	3,2086E-07
7080	6,5	2,6568E-07
12000	4,7	1,92107E-07
18300	3,15	1,28753E-07
29400	1,4	5,72234E-08
39000	0,7	2,86117E-08
65400	0,07	2,86117E-09

Tabella 12.1. Dati sperimentali.

L'esperimento è stato condotto aspirando aria contaminata nel fotoreattore da un volume chiuso ( $V_{res}$ ) di 10.000 L, con una concentrazione iniziale ( $C_{A0}$ ) di  $3,88 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  (9,5 ppmv) ed una concentrazione finale di  $2,86 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  (0,07 ppmv). La durata complessiva del test è stata 18,2 h ( $t = 65400 \text{ s}$ ) su un supporto 20 x 20 di fibrocemento su cui sono stati applicati 3,58 gr. di fotocatalizzatore a base di  $\text{TiO}_2$  nanometrico (W). I parametri sperimentali (tasso di umidità, temperatura ( $25^\circ$ ), tipo della sorgente luminosa, flusso di entrata) sono stati scelti in maniera analoga agli esperimenti condotti in laboratorio.

## 12.2.3 Fitting dei dati con il modello cinetico

In figura 12.1 è riportato il grafico dell'abbattimento fotocatalitico del contaminante (espresso in ppmv). Nella tabella 12.2 si sono calcolati i valori della concentrazione dell'analita in modo da poterli poi confrontare con i due modelli ipotizzati ( $n = 1/2$  e  $n = 4/5$ ).

Nelle figure 12.2 e 12.3 si possono vedere i plot dei dati sperimentali rispetto ai due modelli: risulta evidente che il modello cinetico per  $n = 4/5$  approssima in maniera migliore i dati sperimentali.

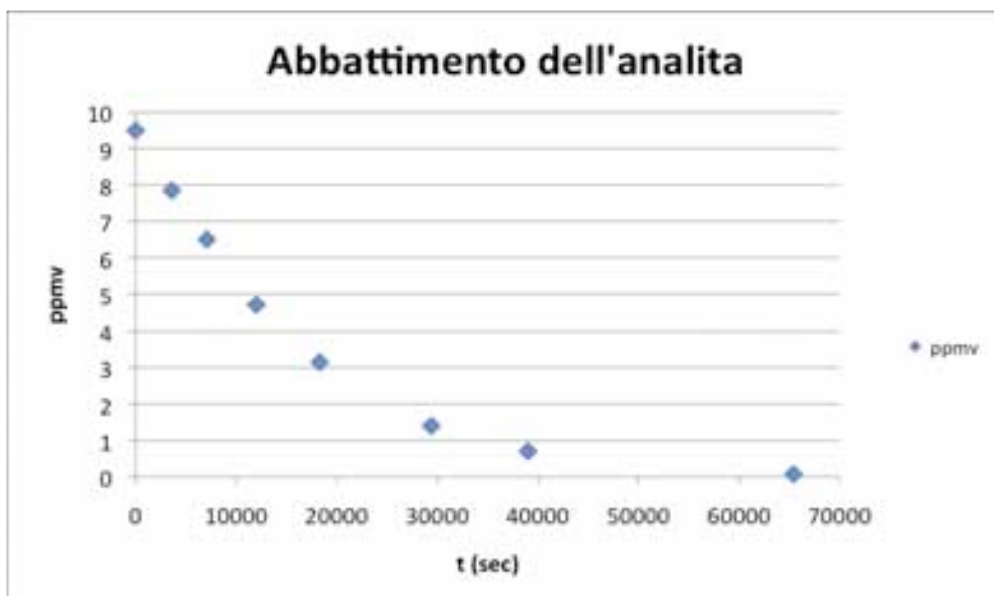


Figura 12.1 andamento della fotodegradazione dell'analita (dati grezzi)

t (s)	$C^{1/2}$	$C^{1/5}$
0	6,23E-04	5,22E-02
3600	5,66E-04	5,03E-02
7080	5,15E-04	4,84E-02
12000	4,38E-04	4,54E-02
18300	3,59E-04	4,19E-02
29400	2,39E-04	3,56E-02
39000	1,69E-04	3,10E-02
65400	5,35E-05	1,96E-02

Tabella 12.2. Valori di  $C^{1/2}$  e di  $C^{1/5}$

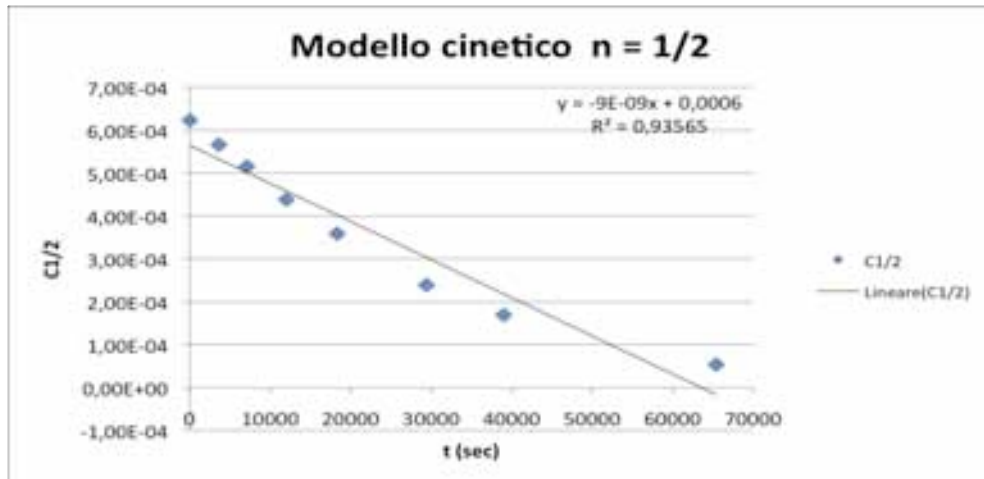


Figura 12.2. Approssimazione dei dati sperimentali al modello cinetico  $n = 1/2$

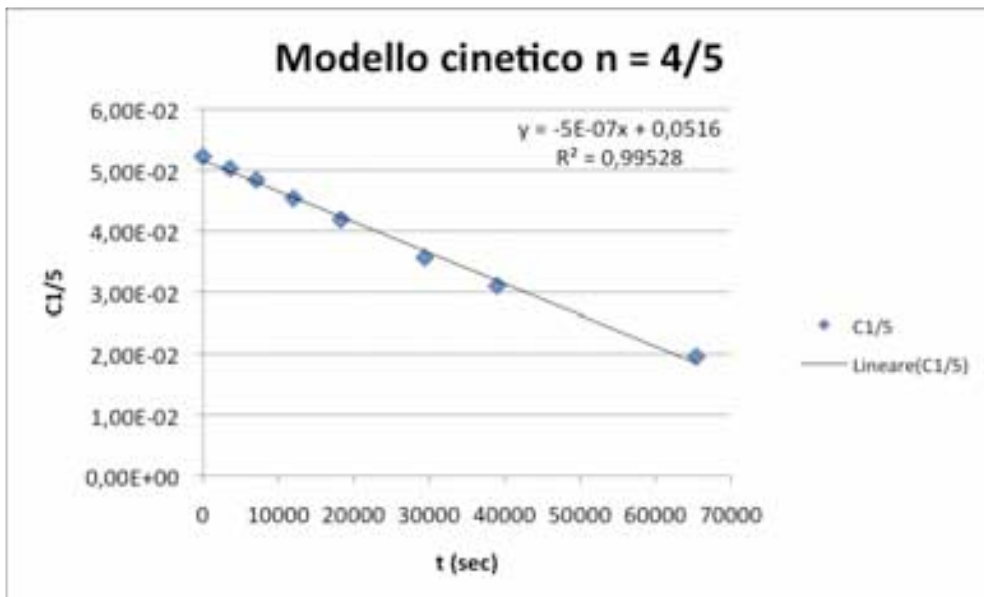


Figura 12.3. Approssimazione dei dati sperimentali al modello cinetico  $n = 4/5$

Ricavando la pendenza dal grafico ( $5,007 \times 10^{-7}$ ) si può allora calcolare la costante  $K_a$  dalla equazione 5:

$$K_a = 6,99 \times 10^{-3} \text{ mol}^{1/5} \text{ L}^{4/5} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### 12.2.4 Dimensionamento del sistema

Dal momento che  $n$  e  $K_a$  sono noti, conoscendo la quantità di catalizzatore  $W$  utilizzato nell'esperimento, si può utilizzare l'equazione 4 per stimare la massa di catalizzatore necessaria a trattare un certo volume di aria sotto determinate condizioni. In altre parole, la costante di velocità e l'ordine di reazione saranno impiegati per determinare la massa  $W$  di catalizzatore dati un ipotetico volume d'aria da trattare  $V_{res}$ , la concentrazione iniziale  $C_{A0}$  e quella finale  $C_A$  e il tempo  $t$  (imposto 24 h) necessario per trattare le sostanze contaminanti (tabella 12.2).

Nell'equazione si impostano quindi dei valori iniziali del contaminante  $C_A$  in ppmv (tabelle 12.3 e 12.4) e si impone che alla fine del processo il 95% del contaminante sia rimosso ( $C_A = 0,05 C_{A0}$ ) in 24 ore facendo passare tutta l'aria del volume dato dal reattore.

CALCOLO DELLA QUANTITA' DI FOTOCATALIZZATORE			
n	$K_a$	slope	t(sec)
4/5	-6,99E-03	5,01E-07	86400

Tab. 12.2. Parametri iniziali

$C_{A0}$	$C_A = 0,05 * C_{A0}$
ppmv	ppmv
1	0,05
10	0,5
100	5
1000	50
10000	500

Tab.12.3. Concentrazioni iniziali e finali dei contaminanti (considerando un abbattimento del 95% in 24 ore del contenuto iniziale di gas inquinante).

$C_{A0}$	$C_A = 0,005 * C_{A0}$	$C_{A0}^{1/5}$	$C_A^{1/5}$	$C_A^{1/5} - C_{A0}^{1/5}$	$-(K_a/5) * t$
mol/L	mol/L				
4,08739E-08	2,04369E-09	3,33E-02	1,83E-02	-1,50E-02	-120,8393296
4,08739E-07	2,04369E-08	5,28E-02	2,90E-02	-2,38E-02	-120,8393296
4,08739E-06	2,04369E-07	8,36E-02	4,59E-02	-3,77E-02	-120,8393296
4,08739E-05	2,04369E-06	1,33E-01	7,28E-02	-5,97E-02	-120,8393296
0,000408739	2,04369E-05	2,10E-01	1,15E-01	-9,47E-02	-120,8393296

Tab.12.4.

utilizzando l'equazione:

$$C_A^{\frac{1}{5}} - C_{A0}^{\frac{1}{5}} = -\left(\frac{k_a}{5} \cdot t\right) \cdot \frac{W}{V_{res}}$$

si può stimare la quantità di fotocatalizzatore applicato su una superficie attiva per un dato volume di aria da trattare (tabella 12.5)

$C_{A0}$		$C_{A0}$	$C_{A0}$	$C_{A0}$	$C_{A0}$
ppmv		ppmv	ppmv	ppmv	ppmv
1		10	100	1000	10000
$V_{res}$ (L)	W (gr)	W (gr)	W (gr)	W (gr)	W (gr)
10	0,00124	0,00197	0,00312	0,00	0,01
100	0,01242	0,01968	0,03119	0,05	0,08
1000	0,12416	0,19678	0,31188	0,49	0,78
10000	1,24162	1,96783	3,11880	4,94	7,83
100000	12,41616	19,67829	31,18799	49,43	78,34
1000000	124,16164	196,78294	311,87994	494,30	783,41
10000000	1241,61640	1967,82939	3118,79940	4942,96	7834,07

Tab. 12.5. Calcolo della quantità di fotocatalizzatore (W) necessaria per abbattere il 95% di contaminante in un volume noto ( $V_{res}$ ) in 24 ore.

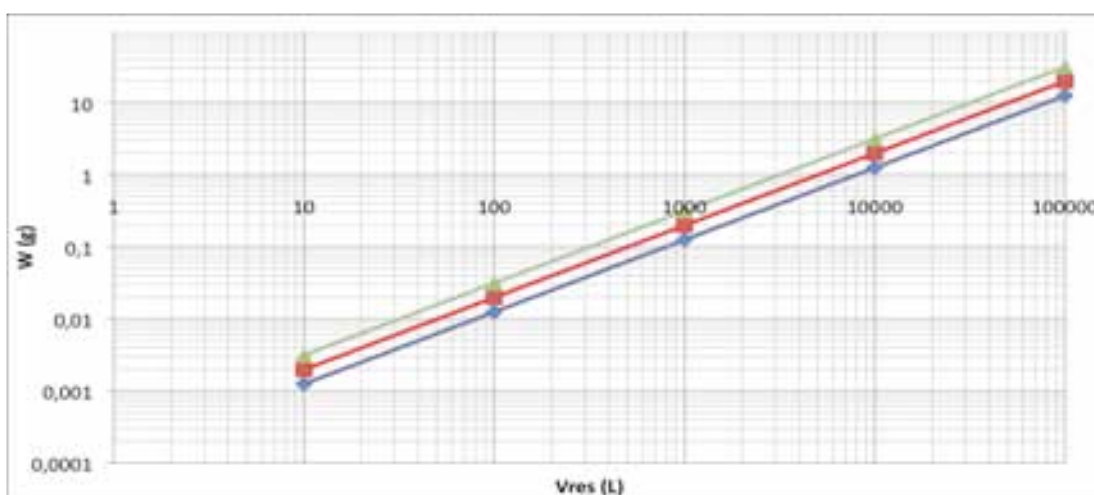


Fig. 12.4. Massa di fotocatalizzatore necessaria al sistema fotocatalizzatore per trattare volumi noti di aria contaminata (edifici),  $C_A=0,05C_{A0}$ ,  $K_a=6,99 \times 10^{-3} \text{ mol}^{1/5} \text{ L}^{4/5} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $t = 86400 \text{ s}$ ,  $n = 4/5$

Per fare un esempio, si può assumere di trattare dell'aria contaminata da etilene in un appartamento adibito ad uso residenziale, stimando una superficie calpestabile di 200 m<sup>2</sup> ed un'altezza dei solai di 2,40 m si calcola un volume di  $4,8 \cdot 10^5$  L da trattare. Se consideriamo una concentrazione iniziale di 10 ppmv, dallo studio fatto si ricava che saranno necessari 94,5 gr di TiO<sub>2</sub> nanoparticellare applicato su elementi fotoattivi.

Con le tecniche di coating sviluppate in CERICOL si riescono ad applicare 87 gr/m<sup>2</sup> di Titanio nanoparticellare su pannelli di fibrocemento; da quanto calcolato in precedenza ciò porta a stimare l'area complessiva dei pannelli fotocatalitici necessari al trattamento in 1,09 m<sup>2</sup>.





## CONCLUSIONI

Il problema dell'inquinamento ambientale è sempre più avvertito tra la popolazione e nelle sedi istituzionali dei governi e delle agenzie pubbliche preposte alla salvaguardia della salute pubblica. Negli ultimi anni la ricerca ingegneristica e quella nell'ambito delle scienze dei materiali, hanno sviluppato una nuova classe di materiali basata sulla nanotecnologia; alla base di questa rivoluzione sta la scoperta che sostanze conosciute mostrano caratteristiche chimico-fisiche molto diverse rispetto a quelle possedute dagli stessi materiali a scala più grande.

Il cuore di questa vera e propria rivoluzione chiamata "rivoluzione nano" sta proprio nella profonda trasformazione che molti materiali subiscono nel passaggio dalla scala micro, quella della tradizionale scienza dei materiali, a quella nano, una dimensione che è stata dimenticata dalla tecnologia per anni e che solo nell'ultimo decennio ha subito una enorme accelerazione in termini di lavori, brevetti e nuovi materiali prodotti.

Un altro aspetto importante di questa nuova classe di materiali è quello che, grazie alle loro dimensioni (pochi miliardesimi di metro), essi possono essere trattati come dei liquidi permettendo così applicazioni con tecnologie tradizionali; i vantaggi sono evidenti: grande risparmio di risorse economiche (non c'è bisogno di costose applicazioni) e grande facilità d'uso, con il superamento di quelle barriere culturali che non permettono ancora oggi a molta parte dell'industria tradizionale di approcciare le nuove tecnologie e le enormi possibilità dei nuovi materiali.

Tra gli sviluppi più recenti, il biossido di titanio è sicuramente in cima alla lista dei materiali più interessanti; grazie alla sua multifunzionalità può essere impiegato per sviluppare materiali con caratteristiche antibatteriche, autopulenti e soprattutto in grado di abbattere gli inquinanti ambientali.

Esso può essere prodotto sotto forma di una nano-sospensione liquida e quindi è possibile trattare, con tecniche relativamente semplici, una grande varietà di substrati, diversi nella loro composizione chimica e nella loro geometria: tessuti, ceramici, vetri metalli vengono resi così funzionali mediante metodi di "dip coating", di serigrafia ecc.. che non richiedono quei grandi investimenti dei quali generalmente hanno bisogno le nuove tecnologie.

Questo aspetto ha ridotto in maniera drastica, nelle previsioni degli esperti, "il time to market" di questa nuova tecnologia aprendo la strada alla penetrazione di sempre più vasti mercati.

Nell'ambito delle scienze e tecnologie ambientali sono quindi stati sviluppati una serie di prodotti capaci di abbattere l'inquinamento ambientale attraverso l'interazione attiva tra superfici funzionalizzate e la luce, solare o artificiale: in questo campo, in Italia, aziende come Global Engineering con Italcementi o Colorobbia hanno sviluppato sistemi estremamente efficienti (vernici fotocatalitiche, vetri e ceramiche attive, filtri per le acque e per l'aria).

Un aspetto che tuttavia non è stato ancora trattato in maniera esaustiva è quello relativo alla caratterizzazione delle proprietà fotocatalitiche di questi materiali: nel caso specifico dei materiali antismog solo recentemente si sono fatti i primi passi verso una normazione dei metodi.

E' necessario, per tutti coloro che si occupano di queste tecnologie, dotarsi di strumenti adatti alla definizione delle caratteristiche e delle specifiche dei materiali sviluppati: in questo lavoro si è sviluppato uno strumento, denominato fotoreattore, capace di simulare le condizioni ambientali sia esterne che interne e le condizioni di inquinamento ambientale quali umidità, temperature, tipo e concentrazione di inquinante, flusso di inquinante per diverse geometrie di substrato utilizzato.

Il sistema, dotato di controlli e di regolazioni sui principali parametri, oltre che di un software appositamente implementato, è stato testato utilizzando i materiali più significativi sviluppati da CERICOL nel campo delle superfici disinquinanti. I risultati ottenuti hanno permesso da una parte di validare il sistema sviluppato e dall'altra di dare una valutazione quali-quantitativa delle performance dei diversi materiali. Il fotoreattore è stato infine testato in esterno in un esperimento di abbattimento di un grande volume d'aria; in questo modo si è potuto costruire un modello cinetico che sarà alla base di un futuro sviluppo di reattori per l'abbattimento degli inquinanti ambientali sia in ambito domestico che industriale.

Alla fine di questo lavoro, mi sento di affermare che lo sviluppo di nuovi sistemi per il controllo e l'abbattimento degli inquinanti ambientali basati sulla interazione tra luce e nanostrutture è possibile e che i benefici per l'ambiente sia urbano e industriale sono concreti; questo apre la strada anche a nuove prospettive di mercato, sempre più necessarie soprattutto in una situazione industriale oggi così critica per il nostro sistema paese.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 World Health Organization (WHO), Organization Regional Office for Europe, Air Quality. Guidelines for Europe, Copenhagen, Denmark. (1987)
- 2 EEC, 1989a, Sick Building Syndrome - A Practical Guide, European Concerted Action: Indoor Air Quality and its impact on man (COST Project 613), Report n. 4, Commission of the European Communities, Luxembourg
- 3 EEC, 1989b, Indoor Pollution by NO<sub>2</sub> in European Countries, European Concerted Action: Indoor Air Quality and its impact on man (COST Project 613), Report n. 3, Commission of the European Communities, Luxembourg
- 4 Grassi C. Meloni F. - Patologia respiratoria da inquinamento indoor. (1991)
- 5 International Energy Agency (IEA), - Ventilation strategies in the case of polluted outdoor and indoor air situations (1987)
- 6 Masoero M. - La qualità dell'aria negli ambienti interni: problemi e tecniche di controllo, CDA, 12 (1991), 1609-1615
- 7 Raffellini G., Taddia C. - Tipologia degli impianti, Il condizionamento dell'aria. 9, (1990)
- 8 Carrer P. et al, - Assessment through environmental and biological measurements of total daily exposure to volatile organic compounds of office workers in Milan, Italy. Indoor air, 10 (2000), 258-268
- 9 R.D. 27 luglio 1934m, n.1265-Titolo III, Cap.IV - Dell'igiene degli abitati urbani e rurali e delle abitazioni

- 
- 10 <http://www.apat.gov.it/site/it-IT/APAT>
  - 11 Diebold U. - The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48 (2003), 53-229
  - 12 Herrmann J.M. - Heterogeneous photocatalysis: fundamental and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999), 115-129
  - 13 Herrmann J.M. - Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase system, *Catalysis Today*, 24 (1995), 157-164
  - 14 Sopyan I., Marasawa S., Hashimoto K., Fujishima A.. *Chem. Lett.*, (1994) 723-726
  - 15 Carp O., Huisman C.L, Reller A. - Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004), 33-177
  - 16 Doud W.A., Xin J.H.J. - *Sol–Gel Sci Technol*, (2004) 29-25.
  - 17 Smith W. F. - *Scienza e Tecnologia dei Materiali*, Mc Graw-Hill, (1995), 557-558
  - 18 Litter M.I. - Heterogeneous photocatalysis transition metal ion in photocatalytic systems, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 23 (1999), 89-114
  - 19 Negishi N., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A. - *Chem. Lett.*, (1995) 841-842
  - 20 Sopyan I., Watanabe T., Marasawa S., Hashimoto K., Fujishima A. - *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 98 (1996) 78-86

- 
- 21 Yanagi H., Ohko Y., Hishiki T., Ajito K., Fujishima A. - Appl. Surf. Sci., 113/114 (1997) 426-431
  - 22 Kobayakawa K., Sato C., Sato Y., Fujishima A. - J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 118 (1998) 65-69
  - 23 Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A. - Environ. Sci. Technol., 32 (1998), 726-728
  - 24 Fujishima A., Ohtsuki J., Yamashita T., Hayakawa S. - Photomed. Photobiol., 8 (1986), 45-46
  - 25 Büchner W., Schliebs R., Winter G., Büchel K.H.; Chimica Inorganica Industriale. Piccin , (1996)
  - 26 Fedrizzi L., Bianchi M. - La preparazione delle superfici, in Manuale di Trattamenti e finiture, Tecniche nuove (2003)
  - 27 Schulendung M. - Nanotechnology innovation for tomorrow's world, European commission, (2004)
  - 28 Zhang R., Gao L. - Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles, Mater Res. Bull., 37 (2002) 1659-1666
  - 29 Murray C.B., Norris D. J., Bawendi M.G. - Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Nanocrystals Semiconductor Nanocrystallites, J. Amer. Chem., 115 (1993) 8706-8715
  - 30 Zhang Z.B., Wang C.C., Zakaria R., Ying J.Y. - J. Phys. Chem. B, 71 (1998) 102-108
  - 31 Anpo M., Shima T., Kodama S., Kubokama Y. - J. Phys. Chem. 91 (1987) 4305

- 
- 32 Xu N., Shi Z., Fan Y., Dong J., Shi J., Hu M. Z.C. - Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 373
- 33 Minero C., Maurino V., Mariella G., Pelizzetti E., - Langmuir, 16 (2000) 2632-2641
- 34 Cao L., Gao Z., Suib S.L., Obee T.N., Hay S.O., Freihaity J.D. - Photocatalytic Oxidation Of Toluene on Nanoscale TiO<sub>2</sub> Catalyst, Studies of Deactivation and Regeneration, J. Catalysis 196, 2000, 253-261
- 35 Fox M.A., Dulay M.T. - Heterogeneous Photocatalysis, Chem. Rev. 93 (1993) 351-357
- 36 Xu A.W., Gao Y., Xu H.Q. - J. Catal. 207 (2002) 151
- 37 Xiao J., Peng T., Li R., Peng Z., Yan C. - Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles, J. solid state chemistry, 179 (2006) 1161-1170
- 38 Lee K., Lee N.H., Shin S.A. Lee H.G., Kim S.J. - Hydrothermal synthesis and photocatalytic characterizations of transition metals doped nano TiO<sub>2</sub>, Materials Science and engineering, 129 (2006) 109-115
- 39 Yan Q.Z., Su X.T., Huang Z.H., Ge C.C., - Sol gel auto ignition synthesis and structural property of cerium doped titanium dioxide nanosized powders, J.European Ceramic Society, 26 (2006) 915-921
- 40 Sauer M.L., Hale M.A., Ollis D.F. - A Heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air, J. Photochemistry and Photobiology: Chemistry, 88 (1995), 169-178
- 41 Wang H., Tao X., Newton E. - Optical properties of titanium dioxide nanoparticles/3-(2-benzothiazolyl)-7-N,N diethylaminocoumarin/polymethyl metacrylate composite films, Opt. Mat. 27 (2004) 161-166

- 
- 42 Rizzo L., Koch J., Belgiorno V., Anderson M.A. - Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmetacrylate supported TiO<sub>2</sub> nanofilm, *Desalination* 211 (2007) 1-9
- 43 Mills A. et al. - Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™ : a reference film photocatalyst *J. Photochem Photobiol. A: Chemistry* 160 (2003), 213-224
- 44 Stalling W.E., Lamb H.H. - Synthesis of nanostructured Titania Powders via Hydrolysis of Titanium Isopropoxide in Supercritical Carbon Dioxide, *Langmuir* 19 (2003) 2989-2994
- 45 Canton R., Durante S., Rabezzana F. - Processi di deposizione superficiale di film sottili, in *Manuale di Trattamenti e finiture, Tecniche nuove* (2003)
- 46 Mattox D.M. ed. - Vacuum and controlled-atmosphere coating and surface modification processes, in *ASM Handbook, Vol. 5 – Surface Engineering*, ASM International (1994) 497-626
- 47 Alemany L.J., Bañares M.A., Paedo E., Galan-Fereres M., Blasco J.M. - *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 289
- 48 Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N. - *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1522
- 49 Ray A.K., Beenackers A.A.C.M. - *AIChE J* 43 (1997) 2571
- 50 Dijkstra M.F.J., Michorius A., Buwalda H., Panneman H.J., Winkelman J.G.M., Beenackers A.A.C.M. - *Catal. Today* 66 (2001) 487
- 51 Robert D., Piscaro A., Heintz O., Weber J.V. - *Catal. Today* 54 (1999) 291
- 52 Fernandez A., Lassalleta G., Jimenez V.M., Justo A., Gonzalez-Elipse A.R., Hermann J.M. - *Appl. Catal. B: Environ.* 68 (1995) 173

- 
- 53     Guillard C. - J. Photochem. Photobiol. A: Chem 125 (2000) 65
- 54     Yoneyama H., Torimoto T. - Catal. Today 58 (2000) 133
- 55     Takeda N., Torimoto T., Sampath S., Kuwabata S., Yoneyama H. - J. Phys. Chem. 99 (1995) 9986
- 56     Legrini O., Oliveros E., Braun A. - Chem. Rev. 93 (1993) 671
- 57     Chen H., Masumoto A., Nishimija N., Tsutsumi K. - Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 157 (1999) 295
- 58     Ao C.H., Lee S.C. - Appl. Catal. B: Environ 44 (2003) 191
- 59     Sato S. - Langmuir 4 (1988) 1156
- 60     Tanaka T., Teramura K., Yamamoto T., Takenaka S., Yoshida S., Funabiki T. - J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 148 (2002) 277
- 61     Aranja J., Doña-Rodryquez J.M., Tello-Rendon E., Garriga i Cabo C., Gonzalez-Dyaz O., Herrera-Melian J.A. - Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003)161
- 62     Aranja J., Doña-Rodryquez J.M., Tello-Rendon E., Garriga i Cabo C., Gonzalez-Dyaz O., Herrera-Melian J.A. - Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003)153
- 63     Tanguay J.F., Suib S., Coughlin R.W. - J. Catal. 117 (1989) 335
- 64     Xu Y., Langford C.H. - J. Phys. Chem. 99 (1995) 1150
- 65     Xu Y., Langford C.H. - J. Phys. Chem. 101 (1997) 3115



- 
- 66 Takeda N., Ohtani M., Torimoto T., Kuwabata S. - J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2644
- 67 Takeda N., Torimoto T., Sampath S., Kuwabata S., Yoneyama H. - J. Phys. Chem. 99 (1995) 9986
- 68 Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M. - Appl. Catal. B: Environ. 41 (2003) 427
- 69 Qourzal S., Assabane A., Ai-Ichou Y. - J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 163 (2004) 317
- 70 Aranja J., Tello-Rendon E., Doña-Rodryquez J.M., Herrera-Melian J.A., Gonzalez-Dyaz O., Perez Peña J. - Appl Catal B: Environ 30 (2001)1
- 71 Tsumura T., Kojitani N., Izumi I., Iwashita N., Toyoda M., Inagaki M. - Mater. Chem. 12 (2002)1391
- 72 Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M. - Appl. Catal. B: Environ. 41 (2003) 427
- 73 Song K.Y., Park M.K., Known Y.T., Lee H.W., Chung W.J., Lee W.I. - Mater. Chem. 13 (2001) 2349
- 74 Aguado J., Grieken R., Lopez-Munjoz M.J., Marugan J. - Catal. Today 75 (2002) 95
- 75 Xu Y., Zheng W., Liu W. - J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 122 (1999) 57
- 76 Vohra M.S., Tanaka K. - Water Res. 37 (2003) 3992
- 77 Minero C., Catozzo F., Pelizzetti E. - Langmuir 8 (1992) 481
- 78 Jung K.Y., Park S.B. - J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 127 (1999) 117

- 
- 79 Gao X.T., Bore S.R., Fierro J.L.G., Bañares M.A., Wachs I.E. - J. Phys. Chem. B 102 (1998) 5653
- 80 Reddy E.P., Davydov L., Smirniotis P. - Appl. Catal. B: Environ. 42 (2003)
- 81 Monneyron P., Manero M.H., Foussard J.N., Benoit-Marquie F., Maurette M.T. - Chem. Eng. Sci. 53 (2003) 971
- 82 Hoshimoito K., Wasada K., Osaki M., Shono E., Adachi K., Tonkai N. - Appl. Catal. B: Environ. 30 (2001) 429
- 83 Avila P., Sanchez B., Cardona A.I., Rebollar M., Candal R. - Catal. Today 76 (2002) 271
- 84 Hsieh Y.H., Chang C.F., Chen Y.H. - Appl. Catal. B: Environ. 31 (2001) 241
- 85 Yamanaka S., Malla P.B., Komareni S. - J. Colloid. Interface Sci. 134(1990)51
- 86 Malla P., Yamanaka S., Komareni S.; Solid State Ionics 32/33 (1989) 354
- 87 Ooaka C., Akita S., Ohashi Y., Horiuchi T., Suzuki K., Komai S. - Mater. Chem. 9 (1999), 2943
- 88 Ooaka C., Yoshida H., Horio M., Suzuki K., Hattori T.; Appl. Catal. B: Environ. 41 (2003), 313
- 89 Mohseni M., David A. - Appl. Catal. B: Environ. 46 (2003) 219
- 90 Baldi et al., PCT/EP2005/056478 - Process for preparing dispersions of TiO<sub>2</sub> in the form of nanoparticles, and dispersions obtainable with this process and functionalization of surfaces by application of TiO<sub>2</sub> dispersions

- 
- 91 Baldi et al., PCT/EP2007/051030 - A process for functionalizing titanium metal surfaces with nanometric particles of titanium and products thus functionalized
- 92 Baldi et al., PCT/EP2007/050826 - Method for the preparation of aqueous dispersions of TiO<sub>2</sub> in the form of nanoparticles, and dispersions obtainable with this method
- 93 Nucara A., Pietrafesa M. - Elementi di illuminotecnica, Quaderni del Dipartimento di Informatica, Matematica, Elettronica e Trasporti. Serie didattica n° 1/01
- 94 Moncada Lo Giudice G., De Lieto Vollaro A. - Illuminotecnica, Ed. ESA (1993)
- 95 Moreno I., Contreras U. - Color distribution from multicolor LED arrays; Optics Express, Vol. 15 N. 6 (2007)
- 96 UVTOP® Data sheet - Sensor Electronic Technology, Inc., 1195 Atlas Rd. Columbia, SC 29209 (USA)
- 97 Mori M., Hamamoto A., Takahashi A., Nakano M., Wakikawa N., Takibana S., Ikehara T., Nakaya Y., Akutagawa M., Kinouchi Y. - Development of a new water sterilization device with a 365 nm UV-LED, Medical and Biological Engineering and Computing, Volume 45, Number 12 (2007)
- 98 Tanijasu Y., Kasu M., Makimoto T. - An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres; Nature 441 (2006) 325 - 328
- 99 Hoffmann M.R. et al. - Environmental application of semiconductor photocatalysis Chem. Rev. 1995, 95, pg. 69-96
- 100 Fujishima A. et al. - TiO<sub>2</sub> photocatalyst and diamond electrodes Electroc. Acta 2000, 45, pg. 4683-4690

- 
- 101 Hata S. et al. - Development of hydrophilic outside mirror coated with titania photocatalyst JSAE Review 2000, 21, pg. 97-102
- 102 Fox M.A., Dulay M.T. - Heterogeneous Photocatalysis Chem. Rev. 1993, 93, pg. 351-357
- 103 Linsebigler A.L. et al. - Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surface: principles, mechanisms and selected results, Chem. Rev. 1995, 95, pg. 735-758
- 104 Hagfeldt A., Gratzel M. - Light-Induced redox reaction in nanocrystalline system Chem. Rev. 1995, 95, pg. 49-68
- 105 Keshimiri M., Troczynski T., Mohseni M - Oxidation of gas phase TCE and Toluene using composite sol-gel TiO<sub>2</sub> photocatalytic coatings, J.of Hazardous Materialis, (2006), 130-137
- 106 <http://www.daikin.it>
- 107 Obee T. N., Satyapal S. - Photocatalytic decomposition of DMMP on Titania, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry ,118, 1998, 45-51
- 108 Ao C.H., Lee S.C., Yu J.Z., Xu J.H. - Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO<sub>2</sub>: effects on the presences of NO, SO<sub>2</sub> and VOCs
- 109 O'Shea K.E., Beightol S., Garcia I., David M.A., Kalen V., Cooper W.J. - Photocatalytic decomposition of organophosphonates in irradiated TiO<sub>2</sub> suspensions, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 107, 1997, 221-226.
- 110 Ao C.H., Lee S.C., Yo J.C. - Photocatalyst TiO<sub>2</sub> supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO<sub>2</sub>, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 156 (2003) 171-177

- 
- 111 Einaga H., Futamura S., Ibusuki T. - Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO<sub>2</sub> catalyst, *J Applied Catalysis B: Environmental*. 38, (2002) 215-225
- 112 Teekateerawej S. et al - Photocatalytic microreactor study using TiO<sub>2</sub> coated porous ceramics, *J. Applied Elettrochemistry*, 2005, 35, 693-697
- 113 Gnaser H., Savina M.R., Calaway W.F. et al. - Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Surface mass spectrometry of reaction intermediates, *J. Mass Spectrometry* 245, 2005, 61-67
- 114 Ao C.H., Lee S.C. - Indoor air purification by photocatalist TiO<sub>2</sub> immobilized on an activated carbon filter installed on air cleaner, *Che. Eng. Sci.*, 60 2005, 103-109
- 115 Teekateerawej S., Nishino J., Nosaka Y. - Design and evaluation of Photocatalytic micro reactors using TiO<sub>2</sub>-coated porous ceramics, *J. Photochemistry and Photobiology: Chemistry*, 179, 2006, 263-268
- 116 Windawi H., Zhang Z.C. - Catalytic destruction of halogenates air toxins and the effect of admixture with VOCs, *Catalysis Today*, 30, 1996, 99-105
- 117 Blanco J., Avila P., Bahamonde A., Alvarez E., Sfinchez B., Romero M. - Photocatalytic Destruction of Toluene and Xylene at Gas Phase on a Titania based monolithic catalyst, *Catalysis Today* 29, 1996, 437-442
- 118 Bornside et al. - *J. Imaging Technology* 13, 122 (1987)
- 119 Flack W.W. et al. - *J. Appl. Phys.* 56 (4), 1199 (1978)
- 120 Lawrence C.J. - *Phys. Fluids* 31 (10), 2786 (1988)
- 121 Meyerhofer D. - *J. Appl. Phys.* 49, 3993 (1978)

- 
- 122 Middleman S., Hochberg A.K. - Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication, McGraw-Hill, 313 (1993)
- 123 Moreau W.M. - Semiconductor Litography, Plenum Press, New York, 291 (1991)
- 124 Baldi G, Dami V., Cioni A. , Bitossi M. PCT/IT2009/000360
- 125 Edwards M.E., 1994 - Kinetics and intraparticle mass transfer limitations in photocatalytic systems, PhD thesis. University of Wisconsin–Madison
- 126 Zorn M.E., Tompkins D.T., Zeltner W.A, Anderson M.A. - Catalytic and Photocatalytic Oxidation of Ethylene on titania-based thin-films. Environ. Sci. Technol. 2000
- 127 Tarasov V. - Organic-Nanoinorganic Hybrid Photovoltaics: Structures, Materials, Limitations, And Future Prospects. 2006

## RINGRAZIAMENTI

Vorrei innanzitutto ringraziare la Direzione della Colorobbia Italia per aver sposato con entusiasmo questo progetto fin dal momento della sua presentazione e per l'appoggio che mi ha fornito in ogni momento della sua realizzazione.

Ringrazio anche lo staff del Centro Ricerche CERICOL per la loro dedizione e competenza nell'aiutarmi nella realizzazione pratica del fotoreattore; un sincero ringraziamento va a Andrea Cioni e a Valentina Dami per la bravura e la pazienza che hanno sempre dimostrato.

Voglio anche ringraziare l'ingegner Stefano Carnevale per l'aiuto ed i preziosi consigli che mi ha dato e l'ing. Cosimo Fabroni per il supporto che mi ha fornito.

Giovanni Baldi

Montespertoli, 11 Gennaio 2010